



Universidad del Norte
Departamento de Física y Geociencias
Barranquilla – Colombia

Estudio Ab Initio de las Propiedades Estructurales,
Electrónicas y Magnéticas del AlAs Dopado con
Cobalto, Níquel o Carbono

Viviana Faride Dovale Farelo

Universidad del Norte
División de Ciencias Básicas
Departamento de Física y Geociencias
Barranquilla – Colombia

Estudio Ab Initio de las Propiedades Estructurales,
Electrónicas y Magnéticas del AlAs Dopado con
Cobalto, Níquel o Carbono

Tesis de Maestría

Presentada por
Viviana Faride Dovale Farelo

Director
Dr. William López Pérez

12 de junio de 2018

Página de aceptación

El presente trabajo cumple con los requisitos exigidos por la Universidad del Norte para que se registre ante la División de Ciencias Básicas como Tesis de Maestría

Director

Dr. William López Pérez

Departamento de Física y Geociencias, Universidad del Norte

Jurados de Tesis

Dra. Angela Camacho Beltrán

Dr. Julio Mass Varela

Agradecimientos

*A veces miro el cielo estrellado, sonrío y pienso: “¡Que grande eres!”
Gracias Dios, por acompañarme y guiarme en cada instante de mi vida.
Hoy te doy gracias por ayudarme a culminar este proyecto.*

Agradezco al Dr. William López Pérez por su dirección, consejo, apoyo y motivación a lo largo del desarrollo de la tesis, pero sobre todo por haber creído en mí. Gracias por ser un gran maestro, no solo intelectual, sino también de la vida.

Gracias a los jurados de esta tesis, a la Dra. Angela Camacho Beltrán y al Dr. Julio Mass Varela, por sus valiosos aportes a este trabajo.

Muchas gracias a los profesores del Departamento de Física por acompañarme en este proceso de formación, gracias por su paciencia y por su cariño.

Agradezco a mis compañeros y amigos, por los buenos momentos, por las risas, por su ayuda, por darme ánimo y en general por hacer esta experiencia mucho más placentera.

Finalmente, quiero agradecer a mi familia, por su apoyo incondicional, por su paciencia y por su amor. Sin ustedes esto no hubiera sido posible. Gracias.

Gracias al apoyo de la Universidad del Norte por el uso del HPC granado.

Esta investigación contó con la financiación de Colciencias en el marco del proyecto de investigación “PROPIEDADES MECANICAS Y OPTOELECTRONICAS DE LA ADSORCION DE GRAFENO SOBRE LAS SUPERFICES (110) Y (111) DE SEMICONDUCTORES III-V PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES”, identificado con código 1215-712-50192 y contrato FP44842-110-2016.

TABLA DE CONTENIDO

Resumen

1. Introducción	1
1.1 Aislantes, Metales y Semiconductores	1
1.2 Semiconductores magnéticos diluidos	4
1.3 Estados Magnéticos en Materiales	5
1.4 Estructura del Arseniuro de Aluminio (AlAs)	11
2. Estado del Arte	14
2.1 Semiconductores Magnéticos Diluidos con Estructura Hexagonal	14
2.1.1 Nitruro de Galio (GaN)	14
2.1.2 Óxido de Zinc (ZnO)	15
2.2 Semiconductores Magnéticos Diluidos con Estructura Cubica	15
2.2.1 Teluro de Plomo y Estaño dopado con Mn (PbSnMnTe)	15
2.2.2 Arseniuro de Indio (InAs) dopado con Mn	15
2.2.3 Arseniuro de Galio (GaAs) dopado con Mn	16
2.2.4 Telurio de Cadmio (CdTe) dopado con Mn	16
2.2.5 Telurio de Cinc (ZnTe) dopado con Mn	16
2.2.6 Dióxido de Titanio (TiO ₂) dopado con Co	17
2.3 Semiconductores Magnéticos Diluidos basados en AlAs	17
2.3.1 Arseniuro de Aluminio (AlAs) dopado con Mn	17
2.3.2 Arseniuro de Aluminio (AlAs) dopado con Cr	17
2.3.3 Arseniuro de Aluminio (AlAs) dopado con C	18
2.3.4 Co-dopaje de Arseniuro de Aluminio (AlAs) con Mn y C	18
2.3.5 Arseniuro de Aluminio (AlAs) dopado con Metales Alcalinotérreos	18
2.4 Objetivos	19
2.4.1 Objetivo General	19
2.4.2 Objetivos Específicos	20
3. Métodos	23
3.1 Métodos ab initio	23
3.1.1 El Problema de Muchos Cuerpos	23
3.1.2 La Aproximación de Born-Oppenheimer	24
3.2 La Teoría del Funcional de la Densidad	26
3.2.1 Khon y Sham: Reemplazando un problema por otro	27
3.2.2 Funcionales de Intercambio y Correlación	28
3.2.2.1 Aproximación de Densidad Local (LDA)	29
3.2.2.2 Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)	29
3.2.3 Base de Ondas Planas	30

3.2.4 Pseudopotenciales	32
3.2.5 Método de las Ondas Proyectadas Aumentadas (PAW)	33
3.2.6 Ciclo auto-consistente	33
3.3 Código VASP	35
3.4 Estabilidad de un Compuesto Dopado	35
3.5 Hubbard DFT+U	36
3.5.1 Método de respuesta lineal	36
3.6 Detalles Computacionales	38
 4. Compuesto Binario AlAs	 40
4.1 Optimización de malla-k y Ecut	40
4.2 Parámetros Estructurales y Termodinámicos	41
4.3 Parámetros Elásticos	43
4.4 Estructura Electrónica	46
 5. Superceldas para los dopajes con Co, Ni y C	 50
5.1 AlAs dopado con Co, Ni y C en su estructura convencional	50
5.2 Superceldas	53
 6. AlAs dopado con Cobalto	 57
6.1 Propiedades del Semiconductor Diluido $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ con $x = 3.125\%$	57
6.2 Propiedades del Semiconductor Diluido $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ con $x = 6.25\%$	60
6.3 Propiedades del Semiconductor Diluido $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ con $x = 12.5\%$	63
6.4 Propiedades del Semiconductor Diluido $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ con $x = 25\%$	65
6.5 Corrección de Hubbard	67
6.6 Cambios Estructurales del Semiconductor Diluido $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$	69
 7. AlAs dopado con Níquel	 74
7.1 Propiedades del Semiconductor Diluido $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ con $x = 3.125\%$	74
7.2 Propiedades del Semiconductor Diluido $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ con $x = 6.25\%$	77
7.3 Propiedades del Semiconductor Diluido $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ con $x = 12.5\%$	79
7.4 Propiedades del Semiconductor Diluido $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ con $x = 25\%$	81
7.5 Corrección de Hubbard	82
7.6 Cambios Estructurales del Semiconductor Diluido $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$	84
 8. AlAs dopado con Carbono	 89
8.1 Propiedades del Compuesto $\text{C}_x\text{AlAs}_{1-x}$ con $x = 3.125\%$	89
8.2 Propiedades del Compuesto $\text{C}_x\text{AlAs}_{1-x}$ con $x = 6.25\%$	90
8.3 Propiedades del Compuesto $\text{C}_x\text{AlAs}_{1-x}$ con $x = 12.5\%$	91
8.4 Propiedades del Compuesto $\text{C}_x\text{AlAs}_{1-x}$ con $x = 25\%$	92
8.5 Cambios Estructurales del Compuesto $\text{C}_x\text{AlAs}_{1-x}$	94

9. Conclusiones	98
Publicaciones y presentaciones	102

Resumen

En la presente investigación se realizó un estudio de primeros principios de las propiedades estructurales, termodinámicas, electrónicas y magnéticas del AlAs en su fase zinc-blenda, dopado con Co, Ni o C en el marco de la teoría del funcional de la densidad. Los efectos del intercambio y la correlación se han considerado por medio de la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) con la parametrización de PBE. Los cálculos de la estructura electrónica se han realizado para estados no-magnéticos, ferromagnéticos y antiferromagnéticos de $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$, $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ y $\text{C}_x\text{AlAs}_{1-x}$ ($x = 3.125\%$, 6.25% , 12.5% y 25%) mediante esquemas GGA y GGA + U (sólo para Ni y Co). Se evidenció que en los dopajes con Ni o Co las impurezas prefieren una interacción de corto alcance, mientras que en el dopaje con C las impurezas prefieren una interacción a largo alcance. Se ha encontrado que el compuesto $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ ($\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$) es estable en un estado ferromagnético (antiferromagnético) y presenta un comportamiento *half-metallic* (semiconductor) hasta una concentración de 6.25% (12.5%). El método GGA + U corrige el comportamiento magnético de los materiales y aumenta el valor de la brecha prohibida de energía en ambos casos. Se observa que el momento magnético total del $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ se mantiene constante para todas las concentraciones, y es el mismo valor calculado con GGA y GGA+U. El momento magnético de los átomos de Co (Ni) con GGA + U es más grande que el obtenido con GGA. Las propiedades magnéticas del compuesto $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ ($\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$) es una consecuencia directa de la presencia de Co (Ni) en su estructura, el cual aporta casi la totalidad de la magnetización. El estado fundamental ferromagnético del $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ se origina en la fuerte hibridación entre los estados 3d-Co y 4p-As. Por otro lado, el antiferromagnetismo en el $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ se genera debido a que el acoplamiento entre los estados 3d-Ni y 4p-As es muy débil, causando que una de las impurezas de Ni y su ambiente químico se magneticen en una dirección, mientras que la otra se magnetiza en dirección contraria; mediante el apareamiento promedio de espín por interacción dipolo-dipolo característico del efecto de superintercambio. El compuesto $\text{C}_x\text{AlAs}_{1-x}$ no presenta un comportamiento magnético. Los cálculos de la estructura electrónica revelan que el dopaje con C provoca un comportamiento metálico debido a la presencia de los estados electrónicos *p* del Al, As y C alrededor del nivel de Fermi.

1. Introducción

Un sólido se puede imaginar formado por un gran número de átomos, que después de estar separados, al acercarse unos a otros se enlazan formando la distribución atómica ordenada de un material cristalino. Al aproximarse los átomos unos a otros, los electrones de cada átomo se sienten perturbados por los electrones y los núcleos de los átomos vecinos. Esto ocasiona que cada nivel de energía atómico se desdoble en varios estados electrónicos muy próximos formando una banda de energía electrónica. El grado de desdoblamiento depende de la separación entre átomos, y se presenta inicialmente en los niveles electrónicos más externos. Además, se pueden originar zonas prohibidas para los electrones entre bandas de energía, llamada brecha prohibida de energía. Cada átomo contribuye al número de estados electrónicos en cada banda de energía. Una banda *s* de un sólido de N átomos tendrá N estados electrónicos, mientras que una banda *p* tiene $3N$ estados electrónicos. Cada estado energético puede acomodar dos electrones con espines antiparalelo, o un sólo electrón, o ninguno. Por lo tanto, es posible la existencia de bandas llenas, vacías y parcialmente llenas. El estado energético más alto se llama nivel de Fermi, y la energía correspondiente a este estado se llama energía de Fermi. La banda electrónica con energía por debajo de la energía de Fermi es la banda de valencia, y la banda de energía por encima del nivel de Fermi es la banda de conducción, que normalmente está vacía [1].

Las propiedades eléctricas y ópticas de un material sólido están determinadas por la estructura de bandas electrónicas. La forma de la estructura de bandas electrónicas permite distinguir los materiales sólidos como conductores (metales), aislantes y semiconductores.

1.1 Aislantes, Metales y Semiconductores

Normalmente los sólidos pueden clasificarse como conductores, aislantes y semiconductores. En un metal los átomos se agrupan lo más cerca posible unos de otros de modo que sus electrones de valencia son atraídos por los núcleos de sus numerosos vecinos formando una nube electrónica. Los electrones de valencia se consideran completamente libres para moverse y conducir electricidad en presencia de un potencial eléctrico. En el modelo de bandas de energía, un cristal se comporta como un metal cuando su banda de valencia se encuentra parcialmente ocupada y se solapa con la banda de conducción, la cual si no existiera solapamiento estaría completamente vacía [1].

Los aislantes se caracterizan porque sus electrones se encuentran fuertemente ligados a los núcleos atómicos mediante enlaces iónicos o covalentes y por lo tanto no son libres para conducir electricidad. De acuerdo con el modelo de bandas de energía, los aislantes se identifican por tener la banda de valencia completamente llena y no se solapa con la banda de conducción vacía, originando una brecha prohibida de energía entre ambas bandas. La brecha de energía prohibida en los aislantes es relativamente ancha ($>2\text{eV}$) [2].

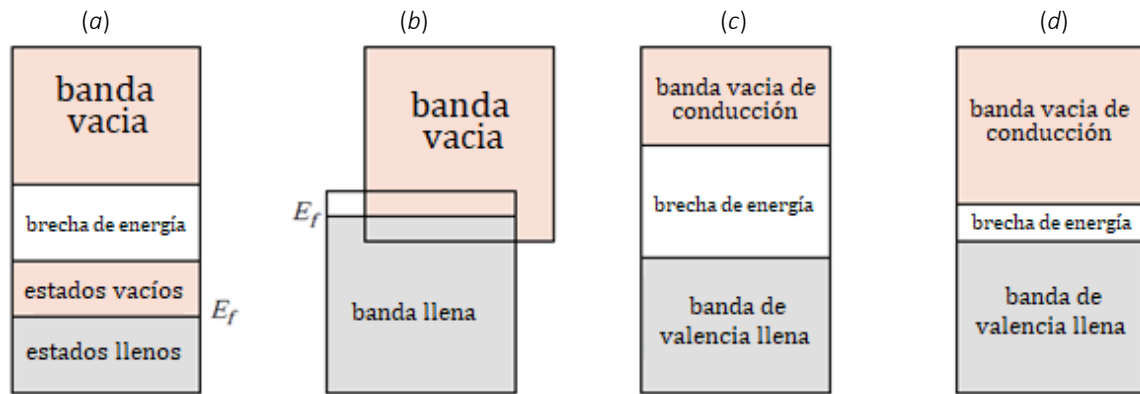


Figura 1.1 Diversas estructuras de bandas electrónicas en sólidos a 0 K. (a) Estructura de banda electrónica encontrada en algunos metales como el cobre, en donde hay estados de electrones disponibles por encima y adyacentes a los estados de llenos, en la misma banda. (b) Estructura de banda electrónica encontrada en algunos metales como el magnesio, donde hay una superposición de bandas de valencia llenas y bandas de conducción vacías. (c) Estructura de bandas característica de los aislantes: la banda de valencia llena es separada de la banda de conducción por una brecha prohibida de energía relativamente ancha ($>2\text{eV}$). (d) Estructura de bandas encontrada en los semiconductores, similar a la de los aislantes, pero con una brecha prohibida de energía relativamente estrecha ($<2\text{eV}$). Imagen tomada de la Ref. [3].

Los semiconductores constituyen una amplia gama de materiales con propiedades físicas de gran utilidad. La descripción de las propiedades de estos materiales, y su amplio rango de aplicaciones se encuentran detalladas en numerosos libros de texto [4]–[7]. En esta sección se enfatizarán aspectos relacionados con el dopaje de semiconductores.

Los semiconductores poseen estructuras con enlaces covalentes fuertemente direccionados en los cuales los electrones de valencia son incapaces de moverse y conducir electricidad, a menos que se les proporcione una cantidad suficiente de energía para excitarlos y pasen a ser electrones de libre conducción. En general, los semiconductores son materiales cuyas conductividades eléctricas están comprendidas entre la de los metales y la de los aislantes [2].

A temperatura cero (0 K) la banda de valencia de un semiconductor está completamente llena y su banda de conducción completamente vacía, separadas por una brecha de energía prohibida relativamente estrecha ($<2\text{eV}$). A temperaturas superiores a 0 K algunos electrones excitados pueden saltar hasta la banda de conducción. Por esta razón, la conductividad eléctrica de un semiconductor aumenta con la temperatura, en contraste a los metales cuya conductividad decrece con la temperatura [2].

A una temperatura superior a 0 K la estructura de bandas de un semiconductor presenta una banda de valencia casi llena. Por encima de la banda de valencia hay un salto energético hasta la banda de conducción que se encontraba completamente vacía. Cuando un electrón salta de la banda de valencia a la banda de conducción deja lugares vacantes o huecos con carga positiva en la banda de valencia [2].

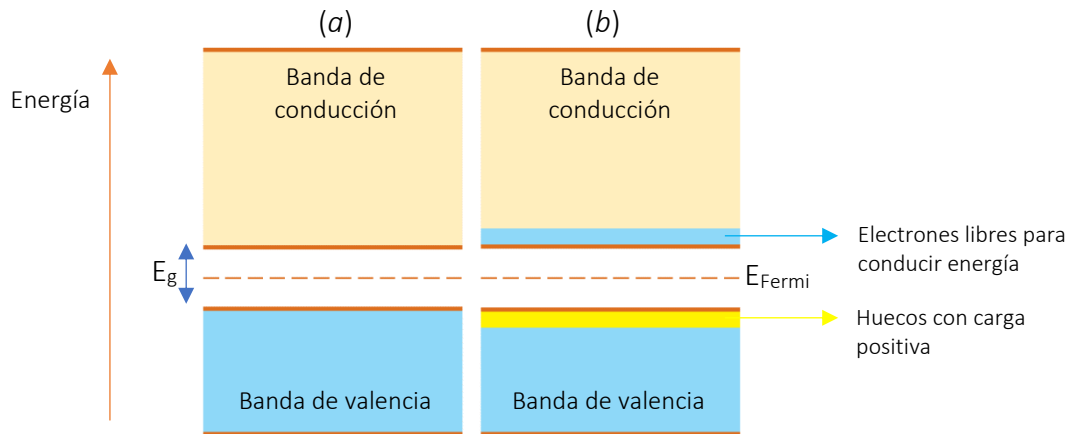


Figura 1.2 (a) Estructura de bandas de un semiconductor a $T = 0$ K. (b) Estructura de bandas de un semiconductor a temperatura ambiente ($T \sim 300$ K) con una banda de valencia casi llena; algunos electrones de valencia han saltado a la banda de conducción dejando huecos con carga positiva (en amarillo) en la banda de valencia.

Dentro de las propiedades únicas de los semiconductores se encuentra la facilidad de sintonizar su conductividad eléctrica mediante la inclusión sustitucional de impurezas en la estructura cristalina de forma controlada. Dependiendo del dopante, el resultado puede ser un semiconductor tipo n o tipo p , es decir con exceso de electrones o deficiencia de estos respectivamente [2].

Los semiconductores pueden formar hetero-uniones cuando semiconductores tipo n y tipo p se ponen en contacto para formar una unión. Esto resulta en la difusión de electrones y huecos entre los materiales de la unión hasta que el proceso se interrumpe por que los electrones son repelidos por los iones negativos formados en el semiconductor tipo p , y los huecos por los iones positivos formados en el semiconductor tipo n . Bajo condiciones de circuito abierto, los iones positivos en el semiconductor tipo n y los iones negativos en el semiconductor tipo p producirán un campo eléctrico. La base de la electrónica moderna reposa en el comportamiento de los diferentes portadores de carga (iones, electrones y huecos) en estas uniones [2], [7].

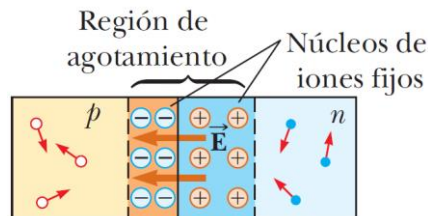


Figura 1.3 Unión pn formada por la difusión de portadores de carga en el cristal semiconductor. En la región de agotamiento se forman iones positivos en el semiconductor tipo n e iones negativos en el semiconductor tipo p , generando un campo eléctrico bajo condiciones de circuito abierto. Imagen tomada de la Ref. [8]

Otra propiedad interesante de los semiconductores, es que son capaces de emitir luz si se les excita con la longitud de onda adecuada. Aunque en principio sólo los semiconductores de banda prohibida directa poseen esta propiedad, lo cierto es que algunos semiconductores de banda prohibida indirecta también pueden emitir luz si se involucra la absorción o emisión de un fonón para compensar la diferencia de momento entre la banda de valencia y la banda de conducción. Gracias a esta propiedad se han desarrollado aplicaciones como diodos emisores de luz (LEDs), láseres y puntos cuánticos fluorescentes basados en semiconductores [4].



Figura 1.4 Fotoluminiscencia de puntos cuánticos de 6nm para una aleación de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$. El material emite un color diferente de luz al variar la composición. Imagen tomada de la Ref. [9]

Los semiconductores también son materiales fotovoltaicos. Es decir, son materiales que convierten directamente la radiación solar incidente en energía eléctrica. Esto ocurre cuando los fotones de la luz incidente son absorbidos por los electrones del semiconductor obligándolos a saltar a la banda de conducción y permitiendo que fluyan para producir electricidad. El desarrollo de celdas solares y fotodetectores fue posible debido a esta propiedad de los semiconductores [4].



Figura 1.5 Celda solar fotovoltaica la cual absorbe fotones de la luz solar para producir electricidad. Imagen tomada de la Ref. [10]

1.2 Semiconductores Magnéticos Diluidos

Los semiconductores magnéticos diluidos (DMS) son materiales que exhiben propiedades ferromagnéticas y semiconductoras simultáneamente. Los DMS están basados en semiconductores ordinarios a los cuales se les hace una inclusión de átomos sustitucionales

en su red cristalina. Usualmente los dopantes son metales de transición 3d en concentraciones menores al 10%. Estas impurezas dan lugar a momentos magnéticos localizados en la matriz del semiconductor. Por lo general el magnetismo se origina cuando los orbitales 3d o 4f parcialmente ocupados del dopante se enlazan con los orbitales de los átomos del semiconductor [11]. Un DMS ideal debería exhibir ferromagnetismo a temperatura ambiente y tener una distribución homogénea de dopantes magnéticos. La presencia de cualquier precipitado magnético en los semiconductores en forma de clusters o fases secundarias de impurezas magnéticas es perjudicial para las aplicaciones de los DMS. Por lo tanto, el origen del ferromagnetismo observado en DMS al doparlos con metales magnéticos es objeto de debate debido a que estos metales dopantes son intrínsecamente magnéticos. Un reto para los investigadores hoy día es encontrar nuevos DMS que no presenten este tipo de defectos. Una alternativa para solucionar el problema de estos precipitados magnéticos, ha sido dopar con metales de transición no magnéticos a los semiconductores de los grupos III-V y II-VI. Por otro lado, es indispensable entender e identificar el mecanismo de intercambio que explique el origen y estabilidad del ferromagnetismo en DMS.

La electrónica moderna basa su funcionamiento en corrientes de carga para portar información y momentos magnéticos localizados para almacenarla. Los DMS han sido de gran interés en las últimas décadas por su potencial aplicación en dispositivos espintrónicos, los cuales utilizan la orientación de los espines como portadores de información. Como consecuencia los dispositivos espintrónicos prometen ser más rápidos, más eficientes energéticamente y en general, tener un rendimiento superior a los dispositivos electrónicos convencionales [11], [12].

1.3 Estados Magnéticos en Materiales

Así como se origina un campo magnético alrededor de un hilo conductor por el movimiento de los electrones a través de este, análogamente el magnetismo en los materiales es originado por el espín intrínseco del electrón y por su movimiento orbital alrededor del núcleo. Existen diferentes tipos de magnetismo dependiendo de la respuesta del material a un campo magnético aplicado [2].

El objeto fundamental en el magnetismo es el momento magnético. En el electromagnetismo clásico, podemos equiparar esto con una espira de corriente. Si hay una corriente I alrededor de un área orientada elemental (es decir, muy pequeña) $|d\mathbf{S}|$ entonces el momento magnético $d\mu$ está dado por $d\mu = Id\mathbf{S}$, y el momento magnético tiene las unidades de (A m²). La longitud del vector $d\mathbf{S}$ es igual al área limitada por la espira. La dirección del vector $d\mathbf{S}$ es normal a la superficie limitada por la espira y en un sentido determinado por la dirección de la corriente alrededor de la espira elemental [13]. Este lazo de corriente es equivalente a un *dipolo magnético*, llamado así porque su patrón de líneas de campo magnético es similar al de un imán de barra [13].

El momento magnético $d\mu$ apunta en dirección normal al plano de la espira de corriente y, por lo tanto, puede ser paralelo o antiparalelo al vector de momento angular asociado con la carga que gira alrededor del bucle. Para un ciclo de tamaño finito, podemos calcular el momento magnético μ sumando los momentos magnéticos de muchos ciclos de corriente infinitesimales iguales distribuidos por el área del ciclo finito. Todas las corrientes de los ciclos infinitesimales vecinos se cancelan, dejando solo una corriente circulando por el perímetro del ciclo. Por lo tanto, $\mu = \int d\mu = I \int dS$ [13].

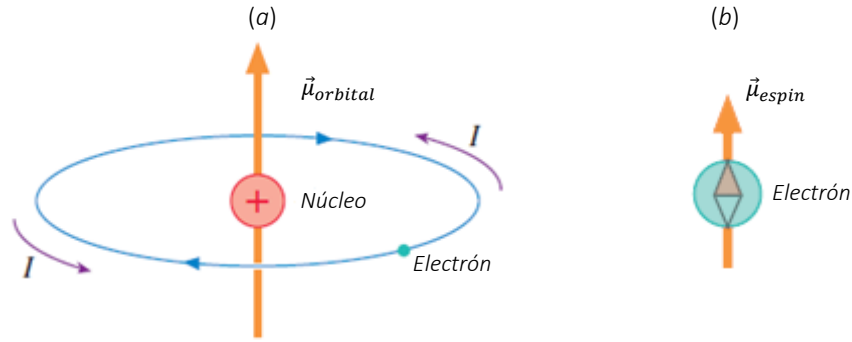


Figura 1.6 (a) Momento magnético orbital generado por la rotación de los electrones alrededor del núcleo. (b) Momento magnético de espín producto de la rotación del electrón sobre su propio eje (modelo clásico). El momento magnético total será la suma de ambas contribuciones. Imagen tomada de la Ref. [14]

Diamagnetismo: En presencia de un campo magnético externo se induce un momento magnético interno que se opone al campo magnético aplicado. En consecuencia, los materiales diamagnéticos son repelidos por los campos magnéticos. Aunque es un efecto enteramente cuántico, se puede entender desde el punto de vista clásico como una consecuencia del campo magnético aplicado en el movimiento orbital del electrón, que genera una fuerza contraelectromotriz que se opone al campo magnético que la causó en primer lugar. El Diamagnetismo es un efecto muy débil, en comparación con el ferromagnetismo y el paramagnetismo, y está presente en la mayoría de las sustancias. Algunos materiales diamagnéticos son el agua, el hidrogeno, los gases nobles, el cloruro de sodio, el silicio, el grafito, entre otros. Normalmente el diamagnetismo se presenta en sistemas donde todos los electrones se encuentren apareados. Los materiales diamagnéticos se caracterizan por tener una susceptibilidad magnética negativa y muy pequeña. La susceptibilidad magnética es una medida de la respuesta de los materiales a los campos magnéticos aplicados [2], [13].

Ley de Curie: La magnetización de saturación M_s es la magnetización máxima que se obtienen cuando todos los momentos magnéticos esta alineados. La razón de la magnetización a la magnetización de saturación es una cantidad útil:

$$\frac{M}{M_s} = \frac{\mu B}{3k_B T} \quad (1.1)$$

La susceptibilidad magnética, que es válida en campos pequeños, es igual a:

$$X = \frac{\mu_0 M}{B} \quad (1.2)$$

Combinando las ecuaciones (1.1) y (1.2) se obtiene:

$$X = \frac{n\mu_0\mu^2}{3k_B T} \quad (1.3)$$

Esto demuestra que la susceptibilidad magnética es inversamente proporcional a la temperatura. Esta relación es la conocida como Ley de Curie [13].

En campos muy intensos, la magnetización se aproxima a su valor de saturación. De acuerdo con la ecuación (1.3) este valor sólo se alcanza a bajas temperaturas. En los campos débiles la magnetización es aproximadamente igual al campo aplicado [13].

Paramagnetismo: El paramagnetismo corresponde a una susceptibilidad positiva, de modo que un campo magnético aplicado induce una magnetización que se alinea en forma paralela con el campo magnético aplicado que lo causó. En la sección anterior consideramos materiales diamagnéticos que no contenían electrones desapareados, y por lo tanto los átomos o moléculas no tenían momento magnético a menos que se aplicara un campo. Aquí nos ocuparemos de los átomos que tienen un momento magnético distinto de cero debido a los electrones están desapareados. Sin un campo magnético aplicado, estos momentos magnéticos apuntan en direcciones aleatorias porque los momentos magnéticos en los átomos vecinos interactúan muy débilmente entre sí y se puede suponer que son independientes. La aplicación de un campo magnético los alinea, el grado de alineación (y por lo tanto la magnetización inducida) dependerá de la intensidad del campo magnético aplicado [13].

Aunque un aumento del campo magnético tenderá a alinear los espines, un aumento de la temperatura los aleatorizará. Por lo tanto, esperamos que la magnetización de un material paramagnético dependa de la relación B/T . El efecto paramagnético es en general mucho más fuerte que el efecto diamagnético, aunque el diamagnetismo siempre está presente como una contribución negativa débil [13]. Algunas sustancias paramagnéticas son el aire, el aluminio y el titanio.

Identificar el mecanismo de intercambio que explique el origen y estabilidad del ferromagnetismo es un problema importante en materiales magnéticos. Para los Semiconductores Magnéticos Diluidos (DMS) esto significa identificar el mecanismo que origina y estabiliza el magnetismo para pequeñas concentraciones del dopante. Tres mecanismos de intercambio relevantes dominan las propiedades magnéticas de los DMS, estos son, el mecanismo Zener de doble intercambio, de hibridación p-d y superintercambio.

Interacción de Intercambio: Las interacciones de intercambio se encuentran en el corazón del fenómeno del orden magnético de largo alcance. El efecto de intercambio es sutil y no poco misterioso, ya que parece sorprendente que uno tenga que tomarse la molestia de pensar en operadores de intercambio y partículas idénticas cuando de todo lo que se trata es de un imán y unas limaduras de hierro. Pero esto, como sucede a menudo con el tema del magnetismo, es una demostración de cómo la mecánica cuántica está en la raíz de muchos fenómenos cotidianos. Las interacciones de intercambio no son más que interacciones electrostáticas, que surgen porque las cargas del mismo signo gastan energía cuando están juntas y ahorran energía cuando están separadas [13].

Considere un modelo simple con solo dos electrones que tienen coordenadas espaciales \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 respectivamente. La función de onda para el sistema se puede escribir como el producto de estados de un solo electrón, de modo que si el primer electrón está en el estado $\psi_a(\mathbf{r}_1)$ y el segundo electrón está en el estado $\psi_b(\mathbf{r}_2)$, entonces la función de onda conjunta es $\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2)$. Sin embargo, el estado del producto no obedece a la simetría de intercambio, ya que si intercambiamos los dos electrones obtenemos $\psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)$ que no es un múltiplo del primer producto. Por lo tanto, los únicos estados que nos son permitidos son productos simétricos o antisimétricos que se comportan adecuadamente bajo la operación de intercambio de partículas [13].

Si los electrones en átomos magnéticos vecinos interactúan a través de una interacción de intercambio, esto se conoce como intercambio directo. Esto se debe a que la interacción de intercambio procede directamente sin la necesidad de un intermediario. Aunque esta parece ser la ruta más obvia para la interacción de intercambio, la realidad en situaciones físicas es rara vez tan simple [13].

Con mucha frecuencia, el intercambio directo no puede ser un mecanismo importante para controlar las propiedades magnéticas porque no hay suficiente superposición directa entre los orbitales magnéticos vecinos. Por ejemplo, en tierras raras los electrones 4f están fuertemente localizados y se encuentran muy cerca del núcleo, con poca densidad de probabilidad de extenderse significativamente más allá de aproximadamente una décima parte del espaciado interatómico. Esto significa que es poco probable que la interacción de intercambio directo sea muy efectiva en tierras raras. Incluso en metales de transición, como Fe, Co y Ni, donde los orbitales 3d se extienden más allá del núcleo, es extremadamente difícil justificar por qué el intercambio directo debe conducir a las propiedades magnéticas observadas. Estos materiales son metales, lo que significa que no se debe descuidar el papel de los electrones de conducción, y una descripción correcta debe tener en cuenta tanto el carácter localizado como el de banda de los electrones. Por lo tanto, en muchos materiales magnéticos es necesario considerar algún tipo de interacción de intercambio indirecto [13].

Varios sólidos iónicos, incluidos algunos óxidos y fluoruros, tienen estados base magnéticos. Por ejemplo, MnO y MnF₂ son ambos antiferromagnéticos, aunque esta observación parece a primera vista bastante sorprendente porque no hay superposición directa entre los electrones en los iones Mn²⁺ en cada sistema. La interacción de intercambio normalmente

es de muy corto alcance, por lo que la interacción de mayor alcance que está operando en este caso debe ser, en cierto sentido, "súper" [13]. El mecanismo de intercambio que está operativo aquí se conoce de hecho como super-intercambio. Se puede definir como una interacción de intercambio indirecto entre iones magnéticos no vecinos que está mediado por un ion no magnético que se coloca entre los iones magnéticos. Surge porque hay una ventaja de energía cinética para el anti-ferromagnetismo, que se puede entender por la **Figura 1.7** que muestra dos iones de metales de transición separados por un ion de oxígeno. Por simplicidad, supondremos que el momento magnético en el ion del metal de transición se debe a un sólo electrón desapareado (los casos más complicados se pueden tratar de formas análogas). Por lo tanto, si este sistema fuera perfectamente iónico, cada ion metálico tendría un único electrón desapareado en un orbital d y el oxígeno tendría dos electrones p en sus estados ocupados más externos. La **Figura 1.7** demuestra que el acoplamiento antiferromagnético disminuye la energía del sistema al permitir que estos electrones se deslocalicen en toda la estructura, disminuyendo así la energía cinética [13].

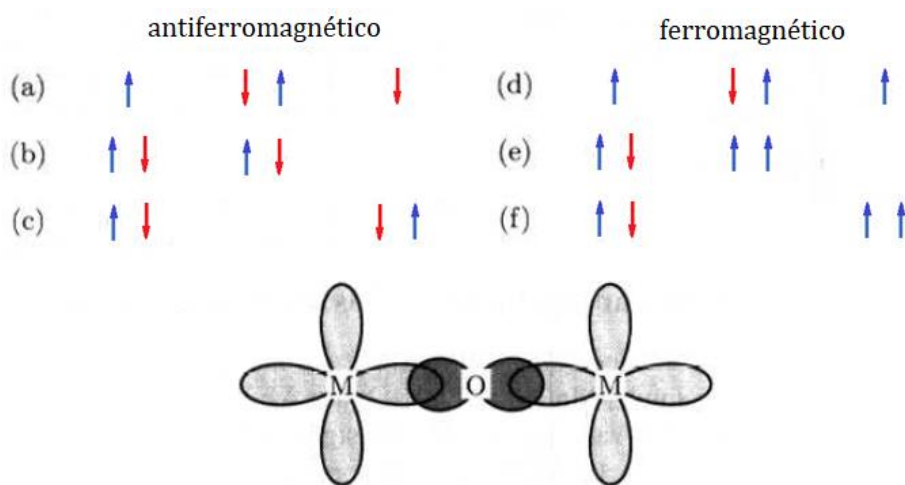


Figura 1.7 Super-intercambio en un óxido magnético. Las flechas muestran el espín de los cuatro electrones y cómo se distribuyen sobre los átomos de metal de transición (M) y oxígeno (O). Se supone que el M tiene un único electrón desapareado, lo que lo hace magnético. Si los momentos en los átomos de metal de transición se acoplan anti-ferromagnéticamente (a,b,c), el estado base (a), (b) y (c) son configuraciones excitadas. Por lo tanto, los electrones magnéticos pueden deslocalizarse sobre la unidad M-O-M, disminuyendo así la energía cinética. Si los momentos en los átomos de metal (M) están acoplados ferromagnéticamente (d,e,f), el estado fundamental (d) no puede mezclarse con configuraciones excitadas como (c) y (f) porque el principio de exclusión impide estas configuraciones. La configuración ferromagnética, por lo tanto, cuesta más energía. Imagen tomada de la Ref. [13]

Ferromagnetismo: En presencia de un campo magnético externo se crea una imanación muy grande en el material. La mayor parte de esta imanación permanece en el material incluso después de eliminar el campo magnético externo. Los elementos ferromagnéticos más importantes son el hierro, el cobalto y el níquel. Ellos deben sus propiedades ferromagnéticas a los electrones $3d$ que se encuentran desapareados y cuyos espines se alinean en una dirección paralela gracias a las interacciones cuánticas de intercambio entre los electrones, donde cada momento magnético trata de orientar sus momentos magnéticos

vecinos en la misma dirección. Esta interacción cuántica de corto alcance es muy intensa y se origina por la repulsión Coulombiana entre electrones en acuerdo con el principio de exclusión de Pauli. Esta alineación paralela de los dipolos magnéticos ocurre en pequeñas zonas del material llamadas *dominios magnéticos*. Por lo general, los dominios magnéticos se encuentran orientados aleatoriamente en el material evitando que presente una imanación neta. Sin embargo, en presencia de un campo magnético externo todos los dominios magnéticos se alinearán de forma paralela produciendo una imanación permanente [1,10].

Antiferromagnetismo: Si la interacción de intercambio es negativa, el campo molecular está orientado de manera tal que favorece que los momentos magnéticos vecinos más cercanos se encuentren antiparalelos entre sí. Esto es antiferromagnetismo. Muy a menudo esto ocurre en sistemas que se pueden considerar como dos subredes interpenetrantes (ver **Figura 1.8**), en una los momentos magnéticos apuntan hacia arriba y en la otra apuntan hacia abajo. Los vecinos más cercanos a cada momento magnético en la **Figura 1.8** estarán entonces ubicados en la otra subred. Inicialmente, supondremos que el campo molecular en una subred es proporcional a la magnetización de la otra subred. También asumiremos que no hay campo magnético aplicado.

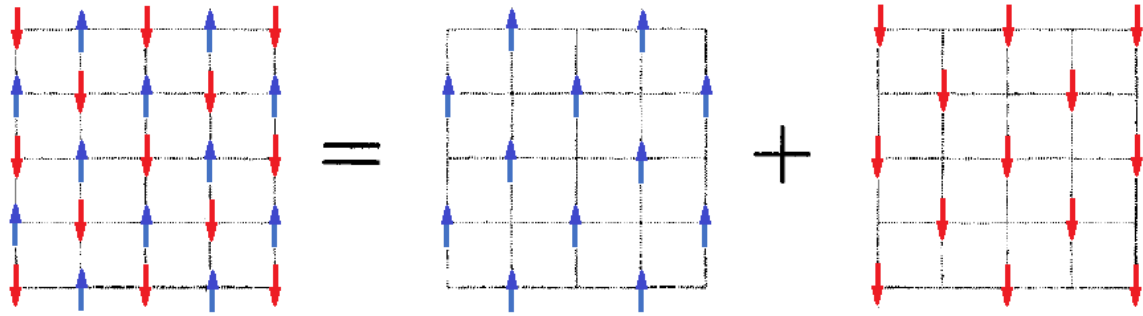


Figura 1.8 Un antiferromagneto se puede descomponer en dos subretículas Interpenetrantes. Imagen tomada de la Ref. [13]

Si se etiqueta la subred espín arriba como “+” y la subred espín abajo como “-”, entonces el campo molecular en cada subred es $B_{+/-} = -|\lambda|M_{-/+}$, donde λ es el campo molecular constante que ahora es negativo. Las dos subredes son equivalentes en todo excepto en la dirección de los momentos magnéticos. El momento magnético será casi idéntico a la ecuación correspondiente para el ferromagnetismo por lo que el campo molecular en cada subred desaparecerá para temperaturas superiores a la temperatura de transición, conocida como temperatura Neel T_N , que es entonces:

$$T_N = \frac{n|\lambda|\mu_{eff}^2}{3k_B} \quad (1.4)$$

Aunque exista una magnetización en cada subred, las dos magnetizaciones estarán en direcciones opuestas, de modo que la magnetización neta del antiferromagneto será cero. Se puede definir una cantidad conocida como la *magnetización escalonada* como la

diferencia de la magnetización en cada subred ($M_+ - M_-$), esto es entonces distinto de cero para temperaturas por debajo de T_N y, por lo tanto, se puede usar como un parámetro para antiferromagnetos.

En la **Figura 1.9** se muestra esquemáticamente las respuestas diamagnética, paramagnética y ferromagnética ante un campo magnético aplicado externamente.

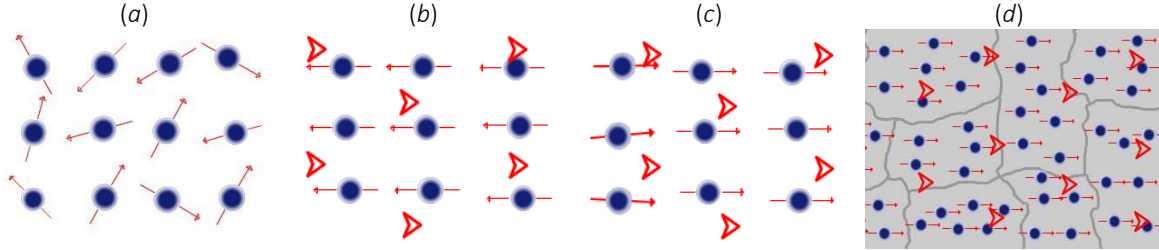


Figura 1.9 (a) Momentos magnéticos de varios átomos en ausencia de un campo magnético externo. (b) Comportamiento diamagnético en el cual los momentos magnéticos internos se oponen al campo magnético externo aplicado. (c) Comportamiento paramagnético en el cual los momentos magnéticos internos se alinean de forma paralela con el campo magnético externo aplicado. (d) Comportamiento ferromagnético en el cual los dominios magnéticos del material se orientan con el campo magnético exterior reforzándolo. La magnetización interna será mayor que el campo magnético externo aplicado y permanecerá en el material incluso después de eliminar el campo magnético externo. Imagen tomada de la Ref. [15]

1.4 Estructura del Arseniuro de Aluminio (AlAs)

El material semiconductor en el que enfocaremos todo el interés, es el arseniuro de aluminio (AlAs). Este compuesto binario cristaliza en una estructura cubica tipo zinc-blenda compuesta por 4 átomos de aluminio (Al) y 4 átomos de arsénico (As) con parámetro de red a . Hay 4 moléculas de AlAs por celda convencional, donde los átomos de Al se colocan en una red cubica centrada en las caras (FCC) y los átomos As se colocan en otra red FCC que se desplaza por un cuarto ($1/4$) de la diagonal del cubo de la primera red FCC como se muestra en la **Figura 1.10**. Los vectores de traslación para la celda primitiva FCC son:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2} a(\hat{x} + \hat{y}); \quad \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2} a(\hat{y} + \hat{z}); \quad \mathbf{a}_3 = \frac{1}{2} a(\hat{z} + \hat{x}) \quad (1.5)$$

Las coordenadas atómicas en la celda convencional son:

$$\begin{aligned} \text{Al: } & (0,0,0) \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right) \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) \\ \text{As: } & \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right) \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right) \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right) \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right) \end{aligned}$$

Cada átomo tipo catión (anión) en la estructura cristalina queda rodeado por cuatro átomos tipo anión (catión) dispuestos en las esquinas de un tetraedro regular [1]. En la **Figura 1.10** se ilustra la celda convencional Zinc-blenda para el AlAs.

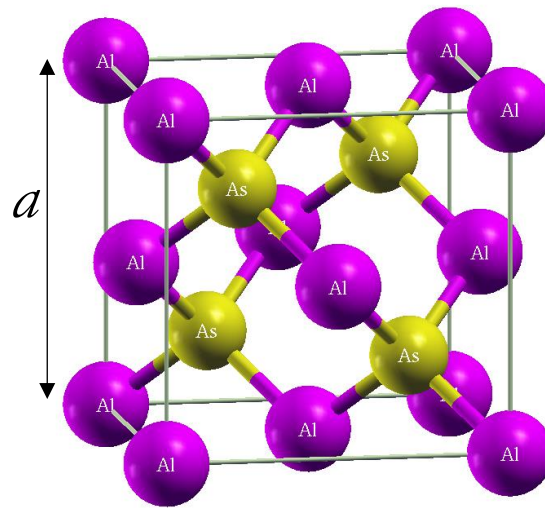


Figura 1.10 Celda convencional tipo zinc-blenda de AlAs

REFERENCIAS

- [1] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8th ed. USA: Wiley, 2005.
- [2] D. William F. Smith, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Spain, 2000.
- [3] J. William D. Callister, *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, 5th ed. USA: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [4] Abdul Al-Azzawi, *Light and Optics: Principles and Practices*. CRC Press, 2007.
- [5] L. I. Berger, *Semiconductor Materials*. CRC Press, 1996.
- [6] S. Adachi, *Properties of Semiconductor Alloys : Group-IV , III – V and II – VI Semiconductors*. 2009.
- [7] Donald A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices*. McGraw-Hill Science/Engineering/Math, 2002.
- [8] J. Serway, Raymond. Jewett, *Física para ciencias e ingeniería con física moderna*, Volumen 2. 2009.
- [9] "Quantum Dots." [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/quantum-dots.html>.
- [10] "Sistema de placas fotovoltaicas." [Online]. Available: <http://ebasl.es/sistema-placas-fotovoltaicas/>.
- [11] T. Dietl, "Dilute magnetic semiconductors: Functional ferromagnets," *Nat. Mater.*, vol. 2, no. October, pp. 4–6, 2003.
- [12] A. Quesada, M. A. García, J. F. Fernández, and A. Hernando, "Semiconductores magnéticos diluidos : Materiales para la espintrónica," *Real Soc. Española Física*, vol. 21, pp. 37–41, 2007.
- [13] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, 1st ed. Oxford University Press, USA, 2001.
- [14] R. D. Knight, *Physics for Scientists and Engineers*. Pearson Education (US), 2012.

- [15] "Curso multimedia de electromagnetismo." [Online]. Available:
http://quintans.webs.uvigo.es/recursos/Web_electromagnetismo/magnetismo_materiales.htm#paramagneticos.

2. Estado del Arte

“Semiconductors are like people... it's the defects that make them interesting.”
David Awschalom

En las últimas dos décadas la búsqueda de semiconductores magnéticos diluidos (DMSs), materiales que exhiben propiedades ferromagnéticas y semiconductoras, ha sido de gran importancia para la ciencia de materiales. Este campo ha sido impulsado por varias investigaciones que han demostrado la existencia de ferromagnetismo a bajas temperaturas en semiconductores bien conocidos como el (Ga,Mn)As, y por la predicción teórica de que algunos semiconductores podrían soportar ferromagnetismo a temperatura ambiente. Experimentalmente se ha concluido que las temperaturas de Curie adecuadas para un DMS son del orden de 500 K o superior [1]. Incluso se ha evidenciado ferromagnetismo a altas temperaturas en sistemas no-metálicos en los que no se esperaba un comportamiento de este tipo [1–3]. En este capítulo revisaremos brevemente algunos de los avances más significativos en este campo.

2.1 Semiconductores Magnéticos Diluidos con Estructura Hexagonal

El nitruro de galio y el óxido de zinc dopados con metales de transición han sido los semiconductores más extensamente estudiados desde la predicción hecha por Dietl *et al.*, basada en la teoría del campo medio, en la cual se postulan como candidatos prometedores para crecer un DMS con una temperatura de Curie por encima de la temperatura ambiente [4].

2.1.1 Nitruro de Galio (GaN)

El nitruro de galio (GaN) es un semiconductor de banda directa (3.4 eV) del grupo III-V usado comúnmente en la fabricación de diodos emisores de luz y diodos laser. Se caracteriza por cristalizar en una estructura hexagonal (wurtzita) a presión y temperatura ambiente. En el año 2004 se realizó un estudio teórico sobre el dopaje de GaN con Mn y se evidenció una fuerte estabilización ferromagnética para el compuesto [5]. Estudios experimentales posteriores revelan que los DMSs $\text{Ga}_{1-x}\text{TM}_x\text{N}$ (TM = metal de transición) presentan un comportamiento ferromagnético a bajas concentraciones de Mn ($x < 14\%$), Cr ($x < 5\%$) y Fe ($x < 1\%$). En contraste con lo anterior, cuando el dopante es Co presenta un comportamiento paramagnético. Sin embargo, se reportaron diversas temperaturas de Curie (T_c) que al parecer están directamente relacionadas con el método de síntesis del compuesto. La temperatura de Curie más alta reportada para el $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ fue de 940 K lo cual es bastante asombroso. Sin embargo, la mayoría de los experimentos reportan $T_c \sim 300$ K. Para $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ se reportaron T_c entre 280 – 400 K y para $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{N}$ T_c entre 700 – 900 K [6]. Estas diferencias llevaron a estudios posteriores en los cuales se han evidenciado precipitados magnéticos o formación de fases secundarias que podrían estar dando lugar a estas discrepancias [7]. Hay

indicios de una distribución de Mn no aleatoria en una película de (Ga,Mn)N lo cual sugiere que $T_c = 8$ K en realidad constituye un límite superior para T_c en $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{N}$ [8].

2.1.2 Óxido de Zinc (ZnO)

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor de banda ancha directa (3.3 eV) del grupo II-VI, el cual cristaliza en una estructura hexagonal tipo wurtzita a presión y temperatura ambiente. Debido a sus particulares propiedades el compuesto es utilizado en la fabricación de electrodos transparentes, pantallas de cristal líquido y diodos emisores de luz, entre otros [9]. Aunque muchas investigaciones soportan el ferromagnetismo (Zn,TM)O con T_c que van desde 30 – 550 K, otras investigaciones han reportado un comportamiento antiferromagnético o de vidrio de espín. Para resolver esta controversia es necesario determinar si el material resultante contiene precipitados magnéticos o formación de fases secundarias que pueden ser responsables de las propiedades magnéticas observadas [6].

2.2 Semiconductores Magnéticos Diluidos con Estructura Cubica

2.2.1 Teluro de Plomo y Estaño dopado con Mn (PbSnMnTe)

El primer DMS con estructura cubica fue el Teluro de plomo y estaño dopado con Mn y fue sintetizado por Story *et al.*, en 1986. El compuesto $[(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnTe})_x]_{1-y}[\text{MnTe}]_y$ ($x=0.72$, $y=0.03$) es una solución sólida sustitucional en la cual los iones magnéticos están distribuidos aleatoriamente en una red secundaria tipo FCC la cual se encuentra inmersa en la red principal del cristal tipo rock-salt. Se encontró que para bajas concentraciones de portadores de carga $p < 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ el compuesto presenta un comportamiento paramagnético para todo el rango de temperatura en estudio (1.5 - 300 K). Por otro lado, para altas concentraciones de portadores de carga $p > 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ se observa una transición abrupta a una fase ferromagnética a 4 K. La temperatura de Curie obtenida de las mediciones magnéticas fue de 4.1 K. En este estudio se muestra por primera vez el efecto de la concentración de los portadores de carga en las propiedades magnéticas de los semiconductores [10].

2.2.2 Arseniuro de Indio (InAs) dopado con Mn

En 1992 Ohno estudió las propiedades del semiconductor tipo p (In,Mn)As para una concentración del 1.3% de Mn. Se encontró que la interacción entre los huecos conductores y el espín de los electrones del Mn dan lugar a un nuevo semiconductor magnético diluido. Esto se comprobó con efecto Hall anómalo, la formación de magnetización remanente debida a espines parcialmente alineados, y la dependencia de la temperatura de la conductividad con y sin campo magnético. La formación de orden ferromagnético parcial se revela en la curva de histéresis con una temperatura de Curie de 7.5 K [11]. En el año 2000 Dietl *et al.* predijeron una T_c cercana a los 50 K para el (In,Mn)As con de 5% de Mn y una concentración de portadores de carga de $3.5 \times 10^{20} \text{ huecos/cm}^3$ [4]. Debido a esta predicción Schallenberg *et al.* realizaron un estudio experimental posterior en el cual crecieron

(In,Mn)As mediante una técnica especial que les permitió aumentar la cantidad de iones Mn que participan en el orden ferromagnético ($x=0.12$) y restaurar una alta concentración de huecos ($2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) dando como resultado una temperatura de Curie de 90 K, la cual nunca se había previsto para el (In,Mn)As [12].

2.2.3 Arseniuro de Galio (GaAs) dopado con Mn

Luego en 1996 Ohno *et al.*, estudiaron el GaAs dopado con Mn en concentraciones desde 1.5% hasta 7%. Mediante mediciones de difracción de rayos X, encontraron que el compuesto tiene una estructura cubica tipo zinc-blenda y aumentaba su constante de red con la concentración de Mn. De igual forma, observaron un orden ferromagnético bien alineado mediante mediciones de magnetización. Finalmente, midieron una temperatura de Curie máxima de 60 K para una concentración de 3.5% de Mn [13]. La detección experimental de precipitados magnéticos o formación de fases secundarias ha sido muy desafiante en la investigación de los DMSs. Investigaciones posteriores detectaron la formación de nanocristales de MnAs hexagonales grandes, incrustados en la matriz cúbica de GaAs. Además observaron que el comportamiento ferromagnético sólo se obtenía cuando los conglomerados hexagonales se formaban en la matriz de zinc-blenda [14,15]. En el año 2000 Dietl *et al.* predijeron una T_c cercana a los 130 K para el (Ga,Mn)As con 5% de Mn y una concentración de portadores de carga de $3.5 \times 10^{20} \text{ huecos/cm}^3$ [4]. Las mejoras en los protocolos de crecimiento y en los tratamientos térmicos posteriores al crecimiento han permitido aumentar la concentración tanto del dopante como de los portadores de carga positivos logrando que la T_c en el (Ga,Mn)As alcance aproximadamente hasta los 190 K para una concentración de Mn inferior al 10% [16–18].

2.2.4 Teluro de Cadmio (CdTe) dopado con Mn

En 1997 Haury *et al.*, mostraron que el gas de huecos bidimensional confinado en pozos cuánticos de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0.025$) dopado con técnica de modulación produce un acople ferromagnético entre los espines de los átomos de Mn. Es decir, que el dopaje tipo *p* mejora los efectos magnéticos del DMS. Esto significa que métodos bien establecidos para la modulación de la concentración de los portadores de carga en estructuras cuánticas de semiconductores se pueden aplicar para sintonizar las propiedades magnéticas [19].

2.2.5 Teluro de Cinc (ZnTe) dopado con Mn

En el año 2000 Ferrand *et al.*, presentaron una investigación en la cual crecieron $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0 < x < 0.05$) tipo *p* dopado con nitrógeno. La fuerte interacción entre los espines localizados del Mn y los huecos modifica las propiedades magnéticas del material. A pesar de la interacción débil de los potadores de carga a baja temperatura, los huecos claramente inducen ferromagnetismo en el material para todas las concentraciones. En este estudio encontraron una temperatura de Curie de 2.4 K para $x = 0.0415$ con una densidad de huecos de $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [20].

2.2.6 Dióxido de Titanio (TiO₂) dopado con Co

Finalmente, Matsumoto *et al.*, reportan haber encontrado ferromagnetismo por encima de la temperatura ambiente. En esta investigación doparon dióxido de titanio en su fase anatasa con cobalto usando concentraciones entre 0 - 8%. Las imágenes de microscopia magnética revelaron dominios magnéticos en las láminas de (Ti,Co)O₂ indicando la existencia de ordenamiento ferromagnético de largo alcance. Los materiales permanecen en estado ferromagnético por encima de la temperatura ambiente con un momento magnético de 0,32 μ_B por átomo de cobalto [21].

Desde ambos puntos de vista, teórico y experimental, el campo de los DMSs aún se encuentra en los inicios de la comprensión y el control del magnetismo en estos sistemas [6].

2.3 Semiconductores Magnéticos Diluidos basados en AlAs

El AlAs es un semiconductor del grupo III-V de banda prohibida indirecta, normalmente utilizado en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, como los diodos emisores de luz [22]. Se han reportado algunos estudios sobre las propiedades del AlAs dopado con algunos metales de transición, sin embargo, la información es muy escasa. En esta sección revisaremos el AlAs como DMS.

2.3.1 Arseniuro de Aluminio (AlAs) dopado con Mn

En año 2007 reportaron la estructura electrónica y las propiedades magnéticas del semiconductor magnético diluido AlAs con impurezas de Mn (5%) mediante un estudio de primeros principios. Para el cálculo de la estructura electrónica utilizaron el método de aproximación de potencial coherente Korringa-Kohn-Rostoker (KKR-CPA) con la aproximación de densidad local (LDA) y la corrección de Hubbard (LDA+U). Encontraron que el compuesto (Al,Mn)As presenta un comportamiento ferromagnético y metálico, sin embargo con la corrección de Hubbard se puede observar comportamiento *half-metalic*. El momento magnético se encuentra localizado en las impurezas de Mn con un valor de 3.65 y 4.21 μ_B por átomo de Mn para LDA y LDA+U, respectivamente. Estimaron la temperatura de Curie utilizando la aproximación de campo medio (MFA), la aproximación de fase aleatoria (RPA), y simulación de Monte Carlo (MSC). La MFA predice los valores más altos de la T_c con aproximadamente 300 K. El valor de RPA es ligeramente inferior al de MFA, pero es esencialmente la misma predicción. Por otro lado, MCS predice una T_c muy inferior, de 80 K aproximadamente, lo que pone en evidencia que MFA y RPA sobreestiman significativamente la T_c [23].

2.3.2 Arseniuro de Aluminio (AlAs) dopado con Cr

En el año 2009 realizaron un estudio teórico sobre el dopaje del AlAs con Cr. Para los cálculos se utilizó la teoría del funcional de la densidad (DFT) tal como se encuentra implementada en el código WIEN2K [24]. Observaron que el compuesto es estable en su fase zinc-blenda

hasta una concentración máxima de 30% de Cr, y que su comportamiento siempre es ferromagnético y *half-metallic*. La concentración más baja estudiada fue de 12.5% donde se observaron una magnetización total de $2.93 \mu_B$ por átomo de Cr. De igual forma hicieron predicciones de la temperatura de Curie por el método MFA encontrando una $T_c = 4$ K para una concentración de 12.5% de Cr [25]. Un año más tarde Yao Qiu *et al.*, realizaron otro estudio de primeros principios en el cual evaluaron la distribución espacial de los átomos de Cr asociado al magnetismo de la estructura zinc-blenda de Cr:AlAs. Encontraron que, en configuraciones de dopaje sencillo, los átomos de Cr prefieren sustituir los átomos de Al. Sin embargo, en las configuraciones de dopaje doble los resultados muestran la formación de *clusters* de Cr incrustados en la estructura cristalina tipo zinc-blenda. En la estructura más estable un átomo de Cr sustituye un átomo de Al, mientras el otro Cr se coloca en una posición intersticial cerca al primer dopante en un estado antiferromagnético. Además, observaron una tendencia al incremento de la energía de formación con la distancia entre los átomos de Cr. Estos resultados muestran que la distribución espacial de los átomos de Cr pueden conducir a grandes cambios en la estructura local y al magnetismo de Cr:AlAs, una perspectiva muy diferente de la asumida por el modelo homogéneo habitual [26].

2.3.3 Arseniuro de Aluminio (AlAs) dopado con C

Desde el año 1993 se han realizado estudios experimentales de AlAs dopado con carbono con miras a posibles aplicaciones de alta movilidad electrónica y optoelectrónica debido a la alta solubilidad, actividad eléctrica y bajo coeficiente de difusión del carbono. Se crecieron películas de AlAs altamente dopadas con carbono, con concentraciones de huecos superiores a 10^{19} cm^{-3} , sin evidenciar ningún deterioro de la morfología de la superficie y de las propiedades estructurales [27]. En otro estudio basado en mediciones de difracción de rayos X y espectroscopía de masa de iones secundarios observaron una reducción del parámetro de red del AlAs con el aumento de la concentración de carbono [28], de manera que el carbono podría incorporarse por sustitución aniónica en el AlAs [29].

2.3.4 Co-dopaje de Arseniuro de Aluminio (AlAs) con Mn y C

En el año 2005 realizaron un co-dopaje experimental de AlAs con C y Mn. A las muestras le hicieron pruebas de difracción de rayos X donde no se evidenció formación de fases secundarias. Estudiaron las propiedades magnéticas y los resultados muestran una clara curva de histéresis con temperatura de 5 K. Observaron una magnetización remanente hasta una temperatura de 230 K [30]. Este tipo de materiales, con temperaturas de Curie por debajo de la temperatura ambiente, son útiles en aplicaciones espaciales y bio-médicas como la hipertermia auto-controlada en el tratamiento del cáncer [31].

2.3.5 Arseniuro de Aluminio (AlAs) dopado con Metales Alcalinotérreos

En el 2006, Coey sugirió una mejor manera de encontrar DMSs formando semiconductores de materiales ferri o ferromagnéticos de alta temperatura con dopantes no magnéticos, en lugar de buscar que los semiconductores no magnéticos sean ferromagnéticos con dopantes

magnéticos [1]. Siguiendo por esta línea, en el 2012 realizaron un estudio ab-initio para determinar el ferromagnetismo del AIs cuando es dopado por metales alcalinotérreos (AE) como el Ca, Sr y Ba. Para los cálculos utilizaron la teoría del funcional de la densidad (DFT) tal como se encuentra implementada en el código WIEN2K [24], y el funcional de intercambio y correlación de Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA). Construyeron celdas tipo zinc-blenda de 8 átomos en las cuales sustituyeron un átomo de Al por un AE para lograr una concentración de 25%. En los tres compuestos observaron un comportamiento ferromagnético con un momento magnético de $1 \mu_B$. Para los dopajes con Ca y Sr observaron un comportamiento *half-metallic*, mientras que con el Ba, el compuesto se metaliza [32]. En el 2017 investigaron el $\text{Al}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{As}$ y se ratificó la naturaleza ferromagnética y el comportamiento *half-metallic* del compuesto. También encontraron que el Sr está polarizado con un pequeño momento magnético de $\sim 0.05 \mu_B$, y por tanto la contribución principal al momento magnético total surge principalmente de los átomos As que rodean el átomo de Sr [33]. Estos resultados son importantes porque demuestran que se pueden encontrar materiales espintrónicos útiles con dopantes no-magnéticos, como los AE, que además son muy prometedores ya que no presentan precipitaciones de fases magnéticas.

2.4 Objetivos

La búsqueda de semiconductores magnéticos diluidos es de gran importancia para la ciencia de materiales y además es un campo que aún se encuentra en pleno proceso de exploración y comprensión científica. El AIs es un semiconductor que se encuentra prácticamente inexplorado como DMS y hasta donde hemos explorado, no se conocen estudios teóricos de AIs dopado con Co, Ni o C. Debido a que el Co y Ni son elementos magnéticos, en esta investigación nos hemos interesado en el estudio del AIs dopado con Co y Ni para analizar el comportamiento magnético que inducen estos dos materiales en la matriz de AIs; y predecir sus potenciales aplicaciones. Además, debido a que existen antecedentes experimentales del dopaje con carbono, hemos realizado un estudio teórico relacionado para comparar con los reportes experimentales. En condiciones experimentales, los DMS se obtienen a bajas concentraciones, por esta razón en esta investigación se trabajaron las concentraciones 3.125% y 6.25% para los diferentes dopantes, y altas concentraciones de 12.5% y 25%, donde experimentalmente se reporta pérdida de las propiedades magnéticas.

2.4.1 Objetivo General

Realizar una investigación sistemática del dopaje del compuesto AIs con Co, Ni y C en diferentes concentraciones (3.125%, 6.25%, 12.5%, 25%), para predecir las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas en función de la concentración.

2.4.2 Objetivos Específicos

- Determinar los parámetros estructurales (constante de red, volumen de equilibrio, módulo de volumen y su derivada), elásticos (constantes elásticas, índice de anisotropía de Zener, módulo de Young, módulo de rigidez y coeficiente de Poisson), termodinámicos (energía de cohesión y energía de formación) y electrónicos (DOS y estructura de bandas) del compuesto binario AlAs en su estado base.
- Determinar los parámetros estructurales tales como la distribución espacial de los átomos y las longitudes de enlace en el estado base de los compuestos $\text{Al}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ (TM = Co, Ni) y $\text{AlC}_x\text{As}_{1-x}$ en los niveles de dilución $x = 3.125\%$, 6.25% , 12.5% , 25% .
- Obtener las propiedades de equilibrio tales como energía total, energía de formación y energía relativa de los compuestos $\text{Al}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ (TM = Co, Ni) y $\text{AlC}_x\text{As}_{1-x}$ en función de la concentración $x = 3.125\%$, 6.25% , 12.5% , 25% .
- Calcular densidad de estados (parcial y total) de los compuestos $\text{Al}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ (TM = Co, Ni) y $\text{AlC}_x\text{As}_{1-x}$ en el estado base para cada concentración $x = 3.125\%$, 6.25% , 12.5% , 25% .
- Determinar el carácter magnético de los de los compuestos $\text{Al}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ (TM = Co, Ni) y $\text{AlC}_x\text{As}_{1-x}$ mediante cálculos de energía total para estados ferromagnético y antiferromagnético.

REFERENCIAS

- [1] J. M. D. Coey, "Dilute magnetic oxides," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 10, no. 2, pp. 83–92, 2006.
- [2] A. Bonanni *et al.*, "Paramagnetic GaN:Fe and ferromagnetic (Ga,Fe)N: The relationship between structural, electronic, and magnetic properties," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 75, no. 12, pp. 1–18, 2007.
- [3] T. Dietl, "A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides," *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 12, pp. 965–974, 2010.
- [4] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, "Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors," *Science (80-.)*, vol. 287, no. 5455, pp. 1019–1022, 2000.
- [5] P. Mahadevan and A. Zunger, "Trends in ferromagnetism, hole localization, and acceptor level depth for Mn substitution in GaN, GaP, GaAs, and GaSb," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 14, pp. 2860–2862, 2004.
- [6] C. Liu, F. Yun, and H. Morkoç, "Ferromagnetism of ZnO and GaN: A Review," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 16, no. 9, pp. 555–597, 2005.
- [7] M. Rovezzi *et al.*, "Local structure of (Ga,Fe)N and (Ga,Fe)N:Si investigated by x-ray absorption fine structure spectroscopy," *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 19, p. 195209,

2009.

- [8] G. Martínez-Criado *et al.*, “Mn-rich clusters in GaN: Hexagonal or cubic symmetry?,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 13, pp. 1–3, 2005.
- [9] U. Ozgur *et al.*, “A comprehensive review of ZnO materials and devices,” *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 4, pp. 041301-041301-103, 2005.
- [10] T. Story, R. R. Galazka, R. B. Frankel, and P. A. Wolff, “Carrier-concentration induced ferromagnetism in PbSnMnTe,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 7, pp. 777–779, 1986.
- [11] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. Vonmolnar, and L. L. Chang, “Magnetotransport Properties of p-Type (In,Mn) As Diluted Magnetic III-V Semiconductors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, no. 17, pp. 2664–2667, 1992.
- [12] T. Schallenberg and H. Munekata, “Preparation of ferromagnetic (In,Mn)As with a high Curie temperature of 90 K,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 4, pp. 4–7, 2006.
- [13] H. Ohno *et al.*, “(Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 3, pp. 363–365, 1996.
- [14] J. De Boeck *et al.*, “Nanometer-scale magnetic MnAs particles in GaAs grown by molecular beam epitaxy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 2744, no. 1996, p. 2744, 1995.
- [15] M. Moreno, A. Trampert, B. Jenichen, L. Däweritz, and K. H. Ploog, “Correlation of structure and magnetism in GaAs with embedded Mn(Ga)As magnetic nanoclusters,” *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 8, pp. 4672–4677, 2002.
- [16] K. Olejnik *et al.*, “Enhanced annealing, high Curie temperature, and low-voltage gating in (Ga,Mn)As: A surface oxide control study,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 78, no. 5, pp. 3–6, 2008.
- [17] M. Wang, R. P. Campion, A. W. Rushforth, K. W. Edmonds, C. T. Foxon, and B. L. Gallagher, “Achieving high Curie temperature in (Ga,Mn)As,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 13, 2008.
- [18] L. Chen *et al.*, “Low-temperature magnetotransport behaviors of heavily Mn-doped (Ga,Mn)As films with high ferromagnetic transition temperature,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 18, pp. 2007–2010, 2009.
- [19] A. Haury *et al.*, “Observation of a ferromagnetic transition induced by two-dimensional hole gas in modulation-doped CdMnTe quantum wells,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, no. 3, pp. 511–514, 1997.
- [20] D. Ferrand *et al.*, “Carrier-induced ferromagnetic interactions in p-doped Zn(1-x)MnxTe epilayers,” *J. Cryst. Growth*, vol. 214, pp. 387–390, 2000.
- [21] Y. Matsumoto, M. Murakami, and T. Shono, “Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal – Doped Titanium Dioxide,” vol. 854, no. 2001, pp. 854–857, 2008.
- [22] R. Ahmed, S. Javad Hashemifar, H. Akbarzadeh, M. Ahmed, and Fazal-e-Aleem, “Ab initio study of structural and electronic properties of III-arsenide binary compounds,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 3, pp. 580–586, 2007.
- [23] K. Sato, P. H. Dederichs, and H. Katayama-Yoshida, “First-principles study on the ferromagnetism and curie temperature of Mn-doped AlX and InX (X = N, P, As, and Sb),” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 76, no. 2, pp. 1–12, 2007.
- [24] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, “Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems,” *Comput. Phys. Commun.*,

- vol. 59, no. 2, pp. 399–415, 1990.
- [25] Y. H. Zhao, G. P. Zhao, Y. Liu, and B. G. Liu, “Structural stability and half-metallicity of the zinc-blende phase of $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{As}$: Density-functional study,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 80, no. 22, pp. 1–8, 2009.
 - [26] Y. Qiu, Y. H. Zhao, Y. Liu, G. P. Zhao, and S. Q. Wu, “Embedded clusters and magnetism in Cr-doped AlAs: A first-principles study,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 26, pp. 2–4, 2010.
 - [27] A. Fischer and K. H. Ploog, “Heavy carbon doping of AlAs by elemental-source molecular beam epitaxy,” *Appl. Phys. A Solids Surfaces*, vol. 57, no. 3, pp. 217–219, 1993.
 - [28] S. Hirose *et al.*, “Lattice contraction and electrical conduction of heavily carbon doped AlAs layers grown by atomic layer epitaxy,” *J. Cryst. Growth*, vol. 208, no. 1, pp. 49–56, 2000.
 - [29] R. Jones and S. Öberg, “Theory of Carbon Complexes in Gallium Arsenide and Aluminium Arsenide,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 143–147, pp. 253–258, 1994.
 - [30] H. K. Choi *et al.*, “Effect of carbon co-doping on III-As based diluted magnetic semiconductors,” *Paper presented at 31th Int. Symp. Compound Semiconductors*, Seoul, Korea, pp. 145–148, 2005.
 - [31] R. V. Mehta and R. Krishnan, “Curie temperature,” 2015. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/post/Can_anyone_tell_me_why_we_need_a_magnetic_material_having_the_Curie_temperature_above_the_room_temperature.
 - [32] Y. H. Zhao, Y. F. Li, and Y. Liu, “Half-metallic p-electron ferromagnetism in alkaline earth doped AlAs: A first-principles calculation,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 9, pp. 1–4, 2012.
 - [33] W. Adli, “Half-Metallic Ferromagnetism in Strontium-Doped III–V: Ab Initio Calculations,” *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 30, no. 7, pp. 1775–1779, 2017.

3. Métodos

3.1 Métodos *ab initio*

En el presente trabajo estudiamos el dopaje del AIs con diferentes elementos de la tabla periódica. Estos son sistemas de muchos cuerpos (electrones y núcleos) cuyos movimientos se encuentran acoplados por la interacción de las fuerzas eléctricas existente entre ellos. Para resolver estos sistemas es necesario plantear un modelo mecánico-cuántico que describa y relacione la interacción de cada una de estas partículas con las demás. Un sistema de este tipo, incluso para un número limitado de átomos, tiene una cantidad grande de coordenadas que le imprime un alto grado de complejidad, y se dificulta resolver aun con el poder computacional disponible actualmente.

Sin embargo, se han planteado diversas metodologías capaces de describir dichos sistemas con resultados satisfactorios. Dentro de los más conocidos y utilizados para resolver problemas con pocos átomos (<200 átomos) se encuentran los métodos *ab initio*. La expresión *ab initio* proviene del latín y significa “desde el principio”, y en el contexto de la física se dice que un cálculo es *ab initio*, o de primeros principios, si parte directamente de las leyes establecidas de la física sin incluir parámetros experimentales o modelos empíricos.

Uno de los métodos *ab initio* más importantes y utilizados actualmente para estudiar el problema de muchos cuerpos es la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). En esta teoría se resuelve la ecuación de Schrödinger a través de una técnica variacional en la que el funcional de la energía es minimizado con respecto a la densidad electrónica del sistema. Este método considera las energías de intercambio y correlación. Con la teoría del funcional de la densidad se pueden resolver sistemas de hasta ~200 átomos [1].

3.1.1 El Problema de Muchos Cuerpos

*I don't like it (quantum mechanics), and I'm sorry I ever had anything to do with it.
I wished I had never met that "cat."
Erwin Schrödinger (1887–1961)*

En términos generales, la materia se puede describir como un conjunto de núcleos atómicos y electrones, interactuando entre ellos. Para entender el comportamiento cuántico del sistema es necesario resolver la ecuación de Schrödinger que le corresponde, donde el Hamiltoniano del sistema \hat{H} es:

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (3.1)$$

Donde $R = \{R_I, I = 1, 2, \dots, P\}$ son las coordenadas de los P núcleos y $r = \{r_i, i = 1, 2, \dots, N\}$ son las coordenadas de los N electrones en el sistema. La masa y la carga de los electrones están representadas como m y e respectivamente, mientras que M_I es la masa de los núcleos y Z_I es el número atómico. El primer y el segundo término corresponden al operador de la energía cinética de los electrones y de los núcleos, respectivamente. El tercer término representa la interacción entre los electrones y los núcleos. El cuarto y quinto término describen las interacciones *electrón-electrón* y *núcleo-núcleo* respectivamente. El factor $(1/2)$ en el cuarto y quinto término corresponde a la corrección de doble conteo [2].

Dado que \hat{T} es el operador energía cinética y \hat{V} el operador energía potencial eléctrica, la ecuación (3.1) se puede reescribir de forma más compacta como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\{r_i\}) + \hat{T}_N(\{R_I\}) + \hat{V}_{eN}(\{r_i\}, \{R_I\}) + \hat{V}_{ee}(\{r_i\}) + \hat{V}_{NN}(\{R_I\}) \quad (3. 2)$$

Restringiendo el sistema a un estado estacionario, la ecuación de valores propios asociada a este Hamiltoniano es:

$$\hat{H}\psi(\{r_i\}, \{R_I\}) = E\psi(\{r_i\}, \{R_I\}) \quad (3. 3)$$

Donde E es el valor propio de la energía para el estado cuántico descrito por la función de onda ψ . La función de onda depende de las coordenadas de los electrones (r_i) y de los núcleos atómicos (R_I), en las dimensiones espaciales (x,y,z) [2].

3.1.2 La Aproximación de Born-Oppenheimer

La ecuación (3.3) representa un problema de muchos cuerpos extremadamente complicado de resolver debido a dos inconvenientes fundamentales: la gran cantidad de partículas que tiene el sistema y las interacciones entre ellas, principalmente las interacciones *electrón-núcleo*. Esta dificultad se debe básicamente al acoplamiento entre las coordenadas electrónicas y nucleares en el término de interacción $\hat{V}_{eN}(\{r_i\}, \{R_I\})$ que evita la separación de las variables $\{r_i\}$ y $\{R_I\}$. Por lo tanto, se hace necesario usar algún método de aproximación motivado físicamente.

La masa de los núcleos atómicos es de 3 a 4 órdenes de magnitud más grande que la masa de los electrones. Por ende, los núcleos atómicos son pesados y lentos en comparación con los electrones. Los electrones perciben sólo las posiciones instantáneas de los núcleos (no perciben sus velocidades), mientras que, los núcleos perciben una posición promedio de los electrones. Esto permite tratar el problema de muchos cuerpos como dos problemas desacoplados: (1) el movimiento de los electrones en presencia de los núcleos fijos en una cierta configuración $\{R_I\}$, y (2) el movimiento de los núcleos en un campo electrónico promedio.

Basados en los hechos anteriores Max Born y Robert Oppenheimer suponen que la energía cinética de los núcleos es muy pequeña:

$$\hat{T}_N(\{R_I\}) = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \rightarrow 0 \quad (3.4)$$

Además, suponen que los núcleos se ubican en posiciones fijas, y por lo tanto las coordenadas nucleares se pueden considerar como parámetros externos. Esto permite desacoplar la función de onda como el producto de una función de onda electrónica y una función de onda nuclear.

$$\psi(\{r_i\}, \{R_I\}) = \psi_e(\{r_i\}, \{R_I\}) \psi_N(\{R_I\}) \quad (3.5)$$

A partir de la ecuación (3.5), es posible escribir el Hamiltoniano electrónico en el campo externo de los núcleos definido por posiciones paramétricas como:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(\{r_i\}) + \hat{V}_{eN}(\{r_i\}, \{R_I\}) + \hat{V}_{ee}(\{r_i\}) \quad (3.6)$$

Consideremos entonces una nueva ecuación de Schrödinger, sólo para electrones:

$$\hat{H}_e \psi_e(\{r_i\}, \{R_I\}) = E_e(\{R_I\}) \psi_e(\{r_i\}, \{R_I\}) \quad (3.7)$$

Donde $E_e(\{R_I\})$ son los valores propios de energía electrónica para una configuración dada de los núcleos. Este término corresponde a la contribución de los electrones a la energía potencial de los núcleos. Por otro lado, la función de onda electrónica $\psi_e(\{r_i\}, \{R_I\})$ queda expresada en función de las coordenadas electrónicas y nucleares, donde las últimas son tratadas como parámetros. Esto supone que el movimiento electrónico tiene lugar en el potencial estacionario creado por los núcleos.

Sustituyendo la solución del problema completo en su ecuación de Schrödinger correspondiente es posible llegar a una ecuación para las variables nucleares.

$$\{\hat{T}_N(\{R_I\}) + E_e(\{R_I\}) + \hat{V}_{NN}(\{R_I\})\} \psi_N(\{R_I\}) = E_{total} \psi_N(\{R_I\}) \quad (3.8)$$

De esta forma se ha obtenido una separación de las variables nucleares y electrónicas. De forma general, la aproximación de Born-Oppenheimer establece que el movimiento de los núcleos no cambia el estado cuántico de los electrones. Se ha logrado una simplificación enorme al desacoplar las funciones de onda electrónica y nuclear, sin embargo, ambos problemas son aun extremadamente difíciles por lo que otras aproximaciones son necesarias para resolver el problema.

Uno de los principales inconvenientes es, que a un nivel práctico, la interacción *electrón-electrón* sigue siendo un problema difícil de resolver, por la cantidad de partículas involucradas. La aproximación del campo medio propuesta por Hartree convierte el problema de muchos electrones interactuantes en muchos problemas de un sólo electrón independiente que interactúa con el campo medio que originan los demás electrones alrededor de él. Hartree propone una función de onda para resolver el problema, sin embargo, esta no cumple el principio de exclusión de Pauli porque no considera el efecto de intercambio. Es por esta razón Fock [3] propone una función de onda antisimétrica tipo determinante de Slater [4] para solucionar el problema. Esta solución incluye el efecto de intercambio, manteniendo el modelo de campo medio.

A pesar de las múltiples aproximaciones, la dificultad para resolver el problema sigue siendo muy grande debido al número de coordenadas que se deben considerar. Este inconveniente se soluciona de forma definitiva introduciendo la densidad electrónica como variable central. La función de onda describe el estado cuántico de cada una de las partículas en función de las coordenadas de cada una de ellas. Se propuso cambiar esta función de onda por una nueva variable llamada densidad electrónica, la cual sólo depende de las tres coordenadas espaciales, y eventualmente del espín electrónico. Con la introducción de la densidad electrónica para simplificar el problema de muchos electrones nace la Teoría del Funcional de la Densidad. Esta teoría se fundamenta y se consolida en los estudios de Hohenberg-Kohn y Kohn-Sham.

3.2 La Teoría del Funcional de la Densidad

La Teoría del Funcional de la Densidad establece que cualquier observable de un sistema de muchas partículas interactuantes puede ser visto como el funcional de la densidad electrónica del estado base $n_0(\mathbf{r})$. Es decir, una función escalar de la posición $n_0(\mathbf{r})$, en principio, determina toda la información contenida en la función de onda del sistema de muchos cuerpos para el estado base. Los fundamentos de esta teoría fueron establecidos por Hohenberg-Kohn en 1964 y por Kohn-Sham en 1965. Hohenberg-Kohn probaron que la energía total, incluyendo intercambio y correlación, de un gas de electrones es una funcional única de la densidad electrónica. El mínimo valor del funcional de energía total es la energía del estado base del sistema y la densidad que lleva a este valor es la densidad de estado base de la partícula simple. Kohn-Sham probaron que un problema de muchos electrones se puede representar mediante un conjunto de ecuaciones autoconsistentes de un electrón [2]:

Teorema I: Para cualquier sistema interactuante de partículas en un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, el potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ es determinado de manera única, excepto por una constante, por la densidad electrónica del estado base $n_0(\mathbf{r})$ [2].

Corolario I: Como el Hamiltoniano está totalmente determinado, a excepción de un cambio constante en la energía, entonces la función de onda para el sistema de muchos cuerpos está determinada para todos los estados del sistema (estado base y estados excitados). Por lo tanto, todas las propiedades del sistema están completamente determinadas conociendo únicamente la densidad electrónica del estado base $n_0(\mathbf{r})$ [2].

Teorema II: Un funcional universal de la energía $E[n]$ en términos de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ puede ser definido y es válido para cualquier potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$. Para cualquier potencial externo en particular $V_{ext}(\mathbf{r})$, la energía exacta del estado base de un sistema es el valor mínimo global de este funcional, y la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ que minimice el funcional será la densidad exacta del estado base $n_0(\mathbf{r})$ [2].

Corolario II: El funcional $E[n]$ por si solo es capaz de determinar la energía exacta del estado base y la densidad electrónica. En general, los estados excitados de los electrones deben ser determinados por otros medios [2].

3.2.1 Khon y Sham: Reemplazando un problema por otro

Para el desarrollo del método, en 1935 Khon y Sham proponen lo siguiente: “reemplazar el sistema original de muchos cuerpos interactuantes por un sistema equivalente no-interactuante cuya densidad electrónica del estado base coincida con la del sistema interactuante” [5].

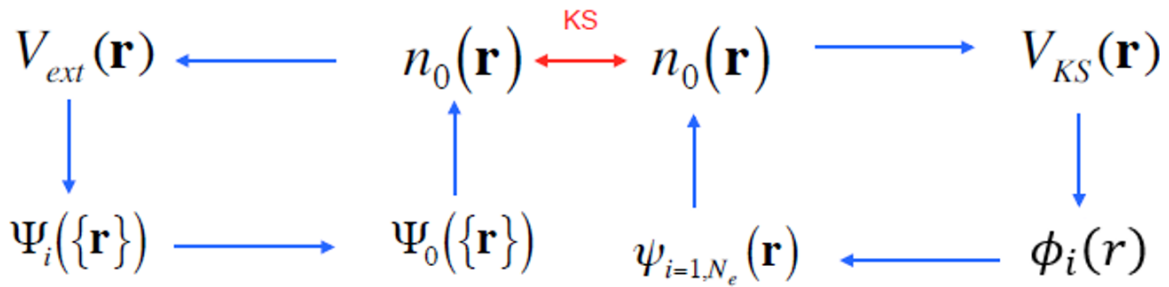


Figura 3.1 Representación gráfica del *ansatz* de Khon-Sham. La flecha KS provee la conexión en ambas direcciones entre el sistema de muchos cuerpos (izquierda) y el sistema de partículas independientes (derecha). Por lo tanto, en principio la solución del sistema de partículas independientes del problema de Khon-Sham determina todas las propiedades del sistema de muchos cuerpos. Imagen tomada de la Ref. [2]

La ecuación de Khon-Sham está definida por un potencial externo efectivo $V_{KS}(\mathbf{r})$, el cual es ficticio, en el que se mueven las partículas no interactuantes [5].

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.9)$$

Los valores propios de la ecuación anterior corresponden a la energía de cada electrón para el orbital correspondiente de Khon-Sham ϕ_i , y el potencial externo efectivo está compuesto por el potencial externo V_{ext} , el potencial de Hartree V_H y el potencial de intercambio y correlación V_{xc} [5]. La teoría de Khon-Sham es exacta porque incluye desde un principio los efectos de intercambio y correlación.

El funcional de energía para este sistema *equivalente* no-interactuante es lo que se conoce como el funcional de Khon-Sham $E_{KS}[n(\mathbf{r})]$. La densidad del estado base será la que minimice

el funcional de la energía. Por lo tanto, se debe derivar el funcional de la energía con respecto al a densidad e igualar a cero para minimizar la energía [6].

$$\frac{\delta E_{KS}[n]}{\delta n} = 0 \quad (3.10)$$

La solución de esta ecuación nos lleva a las ecuaciones de Khon-Sham [6]:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (3.11)$$

Para resolver estas ecuaciones se necesitan conocer dos cosas: la densidad electrónica y el potencial de intercambio y correlación. La densidad electrónica para un sistema de N partículas es [6]:

$$n(r) = \sum_i^N |\phi_i(r)|^2 \quad (3.12)$$

El potencial de intercambio y correlación $V_{xc}(r)$ considera todas las contribuciones cuánticas de la energía que no fueron tenidas en cuenta en los demás términos. La energía de correlación se asocia al hecho de que los electrones situados en una cierta región del espacio no se mueven independientemente, si no, que al ser cargas negativas que se repelen entre sí, su movimiento esta correlacionado. La energía de intercambio se asocia al principio de exclusión de Pauli, según el cual no deben existir dos electrones con el mismo estado cuántico. El potencial de intercambio y correlación se define como [6]:

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \quad (3.13)$$

Como no es posible conocer de forma exacta el potencial de intercambio y correlación es necesario recurrir a aproximaciones. Por ello se han desarrollado varios funcionales de intercambio y correlación. En la siguiente sección hablaremos de los más utilizados.

3.2.2 Funcionales de Intercambio y Correlación

DFT incluye un funcional de intercambio y correlación perfecto $E_{xc}[n]$, que se necesita para calcular de forma exacta la energía del estado base y su densidad electrónica, pero no lo conocemos exactamente. Dos niveles de aproximación para el funcional de intercambio y correlación muy útiles son la Aproximación de Densidad Local y la Aproximación de Gradiente Generalizado.

3.2.2.1 Aproximación de Densidad Local (LDA)

LDA, por sus siglas en inglés: “*Local-density approximation*”, es la forma aproximada del funcional de intercambio y correlación más sencilla en la teoría del funcional de la densidad. La formulación del funcional se basa en el estudio de un gas homogéneo de electrones [7], el cual se considera que está confinado en un volumen fijo, bajo el efecto de un potencial nuclear constante y cuyos electrones se repelen de acuerdo con la ley de Coulomb. Para este sistema es posible calcular de forma exacta el potencial de intercambio, sin embargo, para la energía de correlación es necesario el uso de métodos numéricos [6]. Esta aproximación considera que la distribución espacial de la densidad electrónica varía muy poco en el sólido. La expresión para el funcional de intercambio y correlación es:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(r) \epsilon_{xc}(n) dr \quad (3.14)$$

Donde $\epsilon_{xc}(n)$ es la energía de intercambio y correlación por electrón en un gas homogéneo de electrones con densidad electrónica n . El esquema LDA utiliza la expresión para la energía intercambio deducida por Dirac en 1930 [8] y la energía de correlación con la parametrización de Perdew-Zunger [9] para el gas homogéneo. A pesar de ser una aproximación muy severa, en muchos casos los resultados concuerdan bastante bien con los datos experimentales. LDA se caracteriza por predecir de forma realista las estructuras atómicas de los materiales, sin embargo, no es precisa en la descripción energética de los enlaces atómicos sobreestimando las energías de cohesión [2].

3.2.2.2 Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)

Con el ánimo de mejorar la descripción de la energía se han propuesto diferentes funcionales de intercambio y correlación tipo GGA, por sus siglas en inglés: “*Generalized gradient approximation*”. Estos funcionales semi-locales se caracterizan por considerar que la contribución de la energía no solo depende del valor de la densidad en cada punto, si no también, de la variación de la densidad alrededor de este punto. De acuerdo con lo anterior se ha planteado la expresión para el funcional de intercambio y correlación tipo GGA como:

$$E_{xc}^{GGA}[n, \nabla n] = \int n(r) F_{xc}(n(r), \nabla n(r)) dr \quad (3.15)$$

Donde F_{xc} es un funcional de la densidad local y de la variación espacial de la densidad. La corrección de los efectos de gradiente conduce a una mejor descripción de las energías de enlace y por tanto de las energías de cohesión para varios sólidos y moléculas [10]. Sin embargo, GGA tiende a sobreestimar las constantes de red en las estructuras cristalinas. Algunos de los funcionales más empleados son los desarrollados por Perdew–Wang en 1986 (PW86) [11], Perdew–Wang en 1991 (PW91) [12], Becke–Perdew en 1988 (BP) [21–23], Lee–Yang–Parr en 1988 (LYP) [16] y Perdew–Burke–Ernzerhof en 1996 (PBE) [17].

Con el potencial de intercambio y correlación representado de manera aproximada, ahora es necesario definir una base para poder expandir las funciones de una partícula de Khon-Sham que sea adecuada al problema.

3.2.3 Base de Ondas Planas

When I started to think about it, I felt that the main problem was to explain how the electrons could sneak by all the ions in a metal. ... By straight Fourier analysis I found to my delight that the wave differed from the plane wave of free electrons only by a periodic modulation.

F. Bloch (1905–1983)

Un cristal puede definirse como un arreglo periódico de átomos. Por lo tanto, los núcleos atómicos con carga positiva representan un potencial periódico para los electrones $V(\mathbf{r})$. Por otro lado, un electrón libre es representado por una onda plana de la forma $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, donde \mathbf{k} es un vector de onda que está confinado a la primera zona de Brillouin de la red recíproca [18].

El teorema de Bloch establece que la función de onda de un electrón ϕ_j , en un potencial periódico $V(\mathbf{r})$, puede expresarse como el producto de la onda plana $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ y una función periódica con la red $u_j(\mathbf{r})$ [18].

$$\phi_j(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_j(\mathbf{r}) \quad (3.16)$$

En otras palabras, una onda de Bloch se podría interpretar como la onda plana del electrón libre modulada por una función periódica que tiene la periodicidad de la red cristalina tal como se observa en la siguiente figura.

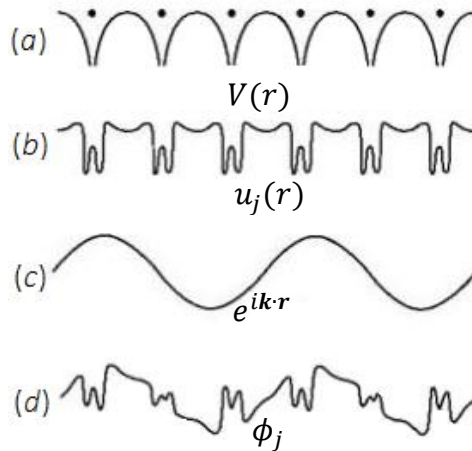


Figura 3.2 (a) El potencial periódico de la red. (b) La función periódica de la onda de Bloch. (c) Onda Plana del electrón libre. (d) Onda de Bloch. Imagen tomada de la Ref. [19]

Como $u_j(\mathbf{r})$ tiene la misma periodicidad de la red, se puede expresar en términos de una base de ondas planas con vectores \mathbf{G} de la red recíproca [20]:

$$u_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{j,\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.17)$$

Combinando las ecuaciones (3.16) y (3.17) es posible reescribir la función de onda electrónica de la siguiente forma [20]:

$$\phi_{j,k}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{j,(\mathbf{k}+\mathbf{G})} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \quad (3.18)$$

Donde $c_{j,(\mathbf{k}+\mathbf{G})}$ son los coeficientes de las ondas planas. Todos los estados están identificados por el vector de Bloch \mathbf{k} y el índice de banda j . El índice de banda j , es del orden del número de electrones de la celda unidad. El vector de Bloch \mathbf{k} es un continuo, que está restringido a la *primera zona de Brillouin* y además sus componentes vectoriales (k_x, k_y, k_z) sólo pueden tomar los valores $n2\pi/L$, donde n es un entero y L la longitud del cristal [18].

Al reemplazar la ecuación (3.18) en (3.9) se obtiene una expresión para la ecuación de Kohn-Sham en el espacio recíproco de la forma [6]:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{KS}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{j,(\mathbf{k}+\mathbf{G})} = \varepsilon_{j,(\mathbf{k}+\mathbf{G})} c_{j,(\mathbf{k}+\mathbf{G})} \quad (3.19)$$

$$V_{KS}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = V_{ext}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (3.20)$$

Sin embargo, no es deseable resolver el problema electrónico para una cantidad infinita de estados de Bloch. Los vectores \mathbf{k} cercanos tendrán información muy similar. Por esta razón se utiliza un numero finito de *puntos-k* en la *primera zona de Brillouin*.

Adicionalmente, la cantidad de ondas planas que forman la base se delimita hasta cierto valor máximo para la energía cinética de la onda plana, conocido como la energía de corte (E_{cut}) [20]:

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \quad (3.21)$$

Donde \mathbf{k} es el vector de onda electrónico y \mathbf{G} son los vectores de red recíproca. Por lo tanto, el número de ondas planas difiere por cada *punto-k*. Además, en la expansión los coeficientes tienden a hacerse cero para altas energías en las ondas planas, de otra forma la energía de la función de onda sería infinita. Es evidente que la precisión de los cálculos puede mejorar sistemáticamente aumentando el valor de la energía de corte E_{cut} , sin embargo, en la práctica este valor deberá optimizarse para cada sistema.

Con la base de ondas planas definida es posible representar los electrones en el cristal. Sin embargo, en general sólo es necesario representar algunos electrones, aquellos que son responsables de las propiedades físicas y químicas del material a través de las interacciones atómicas. Para representar estos electrones se acude a esquemas de pseudopotenciales.

3.2.4 Pseudopotenciales

Los electrones en un átomo se pueden clasificar como: electrones de *core* y electrones de valencia. Los electrones de *core* están fuertemente localizados y no se involucran en reacciones químicas, y los electrones de valencia están ubicados en las capas más externas del átomo, no son localizados y son los responsables de las reacciones químicas. Emplear una base de ondas planas mejora considerablemente la eficiencia computacional, sin embargo describir las funciones de ondas de los electrones de *core* sigue siendo una tarea complicada debido a que se necesitaría un número muy grande de ondas planas para describir las oscilaciones en la región de *core*. Sin embargo, considerando que la estructura de los electrones de *core* permanece prácticamente inalterada en diferentes ambientes químicos, el problema puede abordarse con el uso de pseudopotenciales [20].

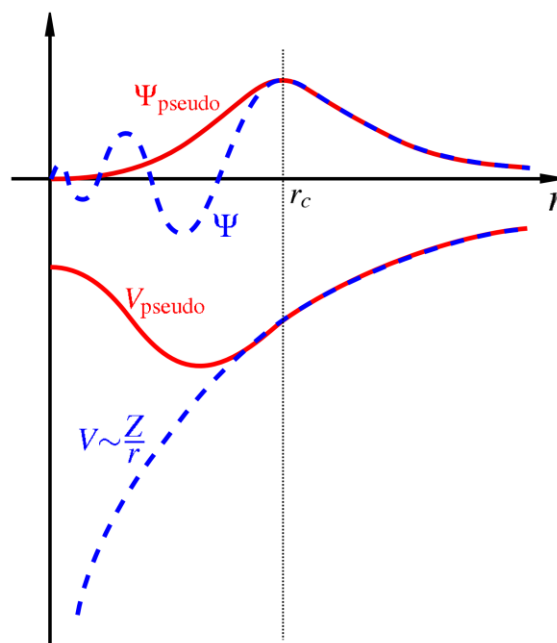


Figura 3.3 Representación gráfica de un potencial nuclear de Coulomb y la correspondiente función de onda para un modelo *all-electron* en azul. En rojo el pseudopotencial y la pseudofunción de onda, donde para radios mayores al radio de corte coinciden con el modelo *all-electron*. Imagen tomada de la Ref. [21]

Los pseudopotenciales son creados a partir de la *aproximación de core congelado* (*frozen-core approximation*). La *aproximación de core congelado* crea un sistema equivalente en el cual “congela” el núcleo atómico junto con los electrones de *core* para formar un ion positivo que interactúa con los electrones de valencia. En esta aproximación se reemplaza en

potencial nuclear fuerte ($V \sim Z/r$) tipo *all-electron* (modelo que considera todos los electrones del sistema) por un pseudopotencial suave (V_{pseudo}). Las funciones de onda para los electrones de valencia (Ψ) se sustituyen por pseudofunciones (Ψ_{pseudo}) que son idénticas a las funciones originales después de un radio de corte (r_c) determinado. Las pseudofunciones reproducen los niveles de energía obtenidos con la función onda *all-electron*, pero se diferencian en la región cercana al núcleo ya que están diseñadas de forma que no contengan nodos como se muestra en la Figura 3.3. Los pseudopotenciales sin nodos reducen considerablemente el número de ondas planas simplificando los cálculos computacionales [20].

El origen de los pseudopotenciales se remonta al año 1959 cuando Philips y Kleinman demostraron que se podían construir funciones de onda suaves para los electrones de valencia [22]. A partir de entonces se han venido desarrollando varios tipos de pseudopotenciales adaptándose a diferentes metodologías teóricas, entre los más conocidos se encuentran los pseudopotenciales *conservadores de la norma* (NC), los *ultrasuaves* (US) y los *PAW* (*projector augmented wave method*) [20]. En el presente trabajo, se han utilizado pseudopotenciales tipo PAW, que a continuación describiremos brevemente.

3.2.5 Método de las Ondas Proyectadas Aumentadas (PAW)

Los pseudopotenciales tipo PAW [23], [24] se caracterizan por ser más precisos que los NC o los US. Esto se debe principalmente a que los pseudopotenciales PAW tienen radios de corte (r_c) pequeños y a que reproducen la función de onda de los electrones de valencia de forma exacta, incluyendo todos los nodos en la región de *core*. Los r_c pequeños requieren que los cálculos se realicen con valores más grandes para la energía de corte (E_{cut}). Además, la forma de la función de onda demandará un mayor número de ondas planas en comparación al número requerido con los pseudopotenciales NC o US. En la práctica, sin embargo, el uso de los pseudopotenciales tipo PAW no resulta excesivamente costoso computacionalmente y en cambio sí arroja resultados mucho más precisos, incluso comparables con otros métodos *all-electron*.

Definido el potencial de intercambio y correlación aproximado, la base de ondas planas y el pseudopotencial, es posible resolver la ecuación de Khon-Sham. Esta ecuación se resuelve mediante un ciclo auto-consistente de forma iterativa.

3.2.6 Ciclo auto-consistente

En la Sección 3.2.1 se estudió la metodología propuesta por Khon y Sham para resolver el problema de muchos cuerpos. El procedimiento práctico para resolver el sistema es el siguiente: (1) con las coordenadas de los núcleos, calcular el potencial externo V_{ext} , (2) suponer una densidad electrónica inicial n_0 ; (n_0 es calculada inicialmente sumando todas las densidades de los átomos aislados pero ubicados en las posiciones de la celda), (3) usando n_0 hacer cálculos del potencial de Hartree V_H y del potencial de intercambio y correlación V_{xc} , (4) resolver las ecuaciones de Khon-Sham y obtener las funciones de onda electrónicas

ϕ_i , (5) calcular la densidad electrónica n a partir de las funciones de onda electrónicas ϕ_i , (6) comparar la densidad electrónica inicial n_0 y la final n , las cuales deben ser iguales dentro de un rango de tolerancia especificado por el usuario. Si no son iguales repetimos el ciclo tomando como nueva densidad de partida, la densidad de salida mezclada adecuadamente con la densidad inicial, y el ciclo se repite tantas veces como sea necesario hasta que ambas densidades sean iguales ($n_{partida} = n$). Cuando esto suceda se dice que hemos alcanzado una solución auto-consistente [6].

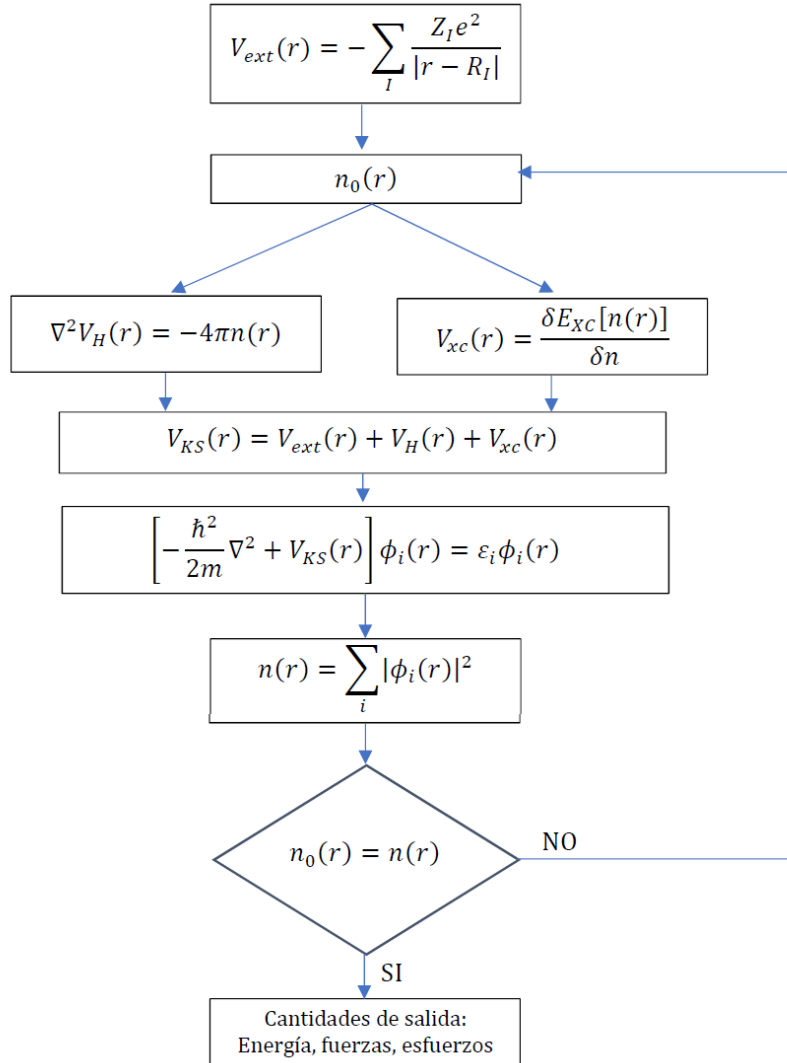


Figura 3.4 Esquema representativo del ciclo auto-consistente para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham.

Este ciclo auto-consistente se puede resolver mediante diferentes códigos numéricos como, el Quantum ESPRESSO, WIEN2k, Siesta y VASP entre otros. En la presente investigación utilizamos el código VASP.

3.3 Código VASP

El código VASP, por sus siglas en ingles *Vienna Ab initio Simulation Package*, es un programa computacional diseñado para modelar sistemas a escala atómica desde primeros principios. El programa resuelve de forma aproximada la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos dentro del marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT) solucionando las ecuaciones de Kohn-Sham o utilizando la aproximación de Hartree-Fock (HF) resolviendo las ecuaciones de Roothaan. El código también tiene implementado funcionales híbridos que mezclan la aproximación de HF con DFT. Además, los métodos de funciones de Green (cuasipartículas GW y ACFDT-RPA) y la teoría de perturbación de muchos cuerpos (Møller-Plesset de segundo orden) están disponibles en VASP. En el programa, variables fundamentales como los orbitales electrónicos, la densidad electrónica y el potencial local se expresan en una base de ondas planas. El programa está diseñado para describir la interacción entre los electrones y los núcleos a través de pseudopotenciales tipo NC, US o PAW [25].

El VASP trabaja con funcionales tipo LDA, GGA y metaGGA. Permite el cálculo de fuerzas y tensores de esfuerzo tanto para DFT, HF como para funcionales híbridos. De igual forma es posible simular: dinámica y relajación atómica, propiedades magnéticas en los materiales (magnetismo colineal y no-colineal, interacciones espín-orbita, aproximación de momentos magnéticos restringidos), respuesta lineal de los materiales a los desplazamientos iónicos (fonones, constantes elásticas, tensores de esfuerzos), respuesta lineal de los materiales a los campos eléctricos (propiedades dieléctricas estáticas, tensores de carga efectivos de Born, tensores piezoeléctricos), propiedades ópticas, fases de Berry, entre otras funcionalidades [25].

3.4 Estabilidad de un Compuesto Dopado

Para verificar la estabilidad del cristal se calcula su energía de formación (E_f). Un valor negativo de la energía de formación indica que los átomos prefieren formar el compuesto en lugar de permanecer como elementos separados en la naturaleza. La energía de formación para un sistema dopado se calcula como:

$$E_f = E_{vol}^{dopada} - E_{vol}^{AlAs} - [n \times E_{vol}^{adc}] + [n \times E_{vol}^{rem}]$$

Donde E_{vol}^{dop} es la energía total de la celda dopada, E_{vol}^{AlAs} es energía total del compuesto puro, E_{vol}^{adc} y E_{vol}^{rem} son las energías por átomo de los elementos adicionados y removidos de la celda limpia para formar el dopaje y n la cantidad de átomos adicionados y/o removidos.

En la práctica, se presentan problemas en sistemas dopados, cuando el dopante es un metal de transición con electrones d de capa abierta. En estos sistemas fuertemente correlacionados es necesario acudir a una corrección para el efecto de intercambio. En la presente investigación se ha utilizado la corrección propuesta por Hubbard para la descripción de sistemas fuertemente-correlacionados.

3.5 Hubbard DFT+U

De acuerdo con la teoría de bandas convencional, siempre que una banda este parcialmente llena, el material debería comportarse como un metal. Sin embargo, existen materiales con un número impar de electrones de valencia que se comportan como aislantes, los aislantes de Mott. Se ha demostrado que la teoría del funcional de la densidad falla al describir este tipo de sistemas. El carácter aislador de los aislantes de Mott se produce cuando los electrones no pueden saltar a la banda de conducción porque no tienen la suficiente energía para superar la repulsión Coulombiana que producen los demás electrones en los sitios vecinos. En estos sistemas “fuertemente-correlacionados”, la descripción exacta de su comportamiento requiere que la función de onda para los N electrones sea construida como una combinación lineal de múltiples determinantes de *Slater*. En 1963 J. Hubbard planteó uno de los modelos más sencillos para tratar sistemas fuertemente correlacionados, cuyo formalismo de la segunda cuantización en el espacio real es muy útil para describir sistemas con electrones localizados en orbitales atómicos [26], [27].

El modelo utiliza el Hamiltoniano de Hubbard para describir los estados electrónicos fuertemente-correlacionados (orbitales d y f), y dejando que el resto se calcule con la aproximación estándar (LDA o GGA). La fuerza de las interacciones en sitio se describe mediante los parámetros U y J , donde U representa la interacción de Coulomb en sitio y J la interacción de intercambio.

En 1998 Dudarev *et al.*, [28] propusieron un método simplificado para la corrección de Hubbard en el cual se utiliza un único parámetro efectivo $U_{eff} = U - J$. Esta simplificación implica negar la no-esfericidad de las interacciones electrónicas y las diferencias de los acoples entre electrones de spin paralelo y anti-paralelo (intercambio).

$$E_U = \sum_{I,\sigma} \frac{U_{eff}^I}{2} Tr[n^{I\sigma}(1 - n^{I\sigma})] \quad (3.22)$$

En este funcional $n^{I\sigma}$ son las ocupaciones orbitales para el átomo I con espín σ . El método de Dudarev ha sido utilizado con éxito en varios estudios, mostrando resultados similares a los obtenidos con la teoría completa. No obstante, este método simplificado ha presentado problemas en algunos casos particulares donde el acople J es indispensable para describir el estado base del sistema [27]. El parámetro U se puede extraer a partir de cálculos *ab-initio*, como propone la metodología de respuesta lineal.

3.5.1 Método de respuesta lineal

Aunque el modelo de Hubbard permite describir de forma sencilla sistemas fuertemente correlacionados, existe un problema con el método: el valor de U no se conoce de entrada. Muchos investigadores “sintonizan” el valor de U de modo que los valores de algunas propiedades coincidan con los valores experimentales. Sin embargo, esta no es una técnica

confiable. Además, muchas veces se hacen estudios teóricos de materiales que aún no se han crecido en el laboratorio. Debe tenerse claro que el parámetro de Hubbard U cambia para cada especie atómica, por estructura cristalina y por cada estado magnético. Es decir, el parámetro U no es portable y esto dificulta la utilización del método. Por esta razón, en el año 2005, Matteo Cococcioni *et al.*, propusieron el *método de respuesta lineal* para calcular el parámetro U de forma teórica [26], [27].

Considérese un sistema que sea capaz de intercambiar electrones con un depósito como se muestra en la Figura 3.4. La energía del sistema calculada con DFT (E_{DFT}) es una función analítica del número de electrones en los orbitales del sistema (curva negra). Sin embargo, la energía real del sistema sería una serie de segmentos rectos que unen las energías correspondientes a ocupaciones enteras (curva roja). La corrección de Hubbard (curva azul) corresponde a esa energía ΔE necesaria para recuperar el comportamiento real [26], [27].

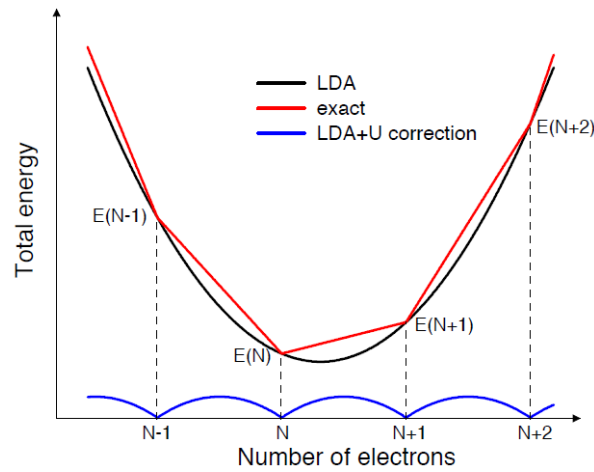


Figura 3.4 Energía total en función el número de electrones en un sistema en contacto con un reservorio de electrones. La curva inferior es simplemente la diferencia entre las otras dos energías (la energía LDA y la energía del sistema real). Imagen tomada de la Ref. [26]

El parámetro U se calcula como la segunda derivada de E_{DFT} . Para obtener la segunda derivada de E_{DFT} con respecto a las ocupaciones se adiciona una perturbación α al potencial Kohn-Sham proporcional al proyector en el estado localizado de un cierto átomo I . En los cálculos se cambia α^I en cada átomo de Hubbard y se resuelve el problema de minimización con las ecuaciones modificadas de Kohn-Sham. La función de respuesta que se calcula es:

$$x = \frac{\partial n}{\partial \alpha}$$

El parámetro U es obtenido de la matriz inversa al restarle la respuesta del sistema no interactuante x_0 . Este último término surge de la hibridación de las funciones de onda electrónicas en respuesta a la perturbación del potencial, y no está relacionado con las interacciones electrón-electrón, por lo tanto se debe restar [26], [27].

$$U = x_0^{-1} - x^{-1}$$

Este esquema es muy útil porque permite estudiar las propiedades electrónicas y estructurales de sistemas fuertemente correlacionados sin recurrir a ningún ajuste empírico.

3.6 Detalles Computacionales

En la presente investigación se realizaron cálculos ab-initio para estudiar el comportamiento estructural, termodinámico, electrónico y magnético de AIs dopado con Ni, Co y C dentro del marco de la teoría del funcional de la densidad. Para tratar los efectos de intercambio y correlación se utilizó la *Aproximación de Gradiente Generalizado* (GGA) con la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Las funciones de onda de los electrones de valencia fueron descritas por el método PAW (*Projector augmented wave*) y expandidas hasta una energía de corte de 520 eV para un error máximo de 0.1 meV por átomo. Las ecuaciones de Kohn-Sham se resolvieron auto-consistentemente para ambas polarizaciones de espín. El error máximo permitido en la energía total para la relajación electrónica fue de 10^{-6} eV y para la relajación iónica de 10^{-5} eV. Los iones se relajaron usando un algoritmo de gradiente conjugado (IBRION=2) manteniendo constante el volumen y forma de celda (ISIF=2). Las ocupaciones parciales en cada orbital se definieron usando el método del tetraedro con correcciones de Blöchl (ISMEAR=-5), el cual se recomienda para cálculos de energía total en el volumen para semiconductores. Los cálculos numéricos se realizaron usando el programa VASP (*Vienna Ab Initio Simulation Package*).

REFERENCIAS

- [1] J. G. Lee, *Computational Materials Science: An Introduction*. Taylor & Francis, 2011.
- [2] R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods (Vol 1)*. Cambridge University Press, 2004.
- [3] V. Fock, "Approximation method for solving the quantum mechanical multibody problem," *Zeitschrift Phys. A Hadron. Nucl.*, vol. 61, no. 1, pp. 126–148, 1930.
- [4] J. C. Slater, "The theory of complex spectra," *Phys. Rev.*, vol. 34, no. 10, pp. 1293–1322, 1929.
- [5] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, 1965.
- [6] F. Giustino, *Materials Modelling Using Density Functional Theory: Properties and Predictions*. Oxford University Press, 2014.
- [7] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, no. 7, pp. 566–569, 1980.
- [8] P. A. M. Dirac, "Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom," *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 26, no. 3, pp. 376–385, 1930.
- [9] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Phys. Rev. B*, vol. 23, no. 10, pp. 5048–5079, 1981.

- [10] M. Fuchs, "Exchange-correlation energy: From LDA to GGA and beyond," 1999. [Online]. Available: <https://th.fhi-berlin.mpg.de/th/meetings/trieste.html/fuchs2/fuchs2.html>.
- [11] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation," *Phys. Rev. B*, vol. 33, no. 12, pp. 8800–8802, Jun. 1986.
- [12] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 23, pp. 13244–13249, Jun. 1992.
- [13] J. P. Perdew, "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev. B*, vol. 33, no. 12, pp. 8822–8824, Jun. 1986.
- [14] A. D. Becke, "Correlation energy of an inhomogeneous electron gas: A coordinate-space model," *J. Chem. Phys.*, vol. 88, no. 2, pp. 1053–1062, 1988.
- [15] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Phys. Rev. A*, vol. 38, no. 6, pp. 3098–3100, Sep. 1988.
- [16] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density," *Phys. Rev. B*, vol. 37, no. 2, pp. 785–789, 1988.
- [17] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple- ERRATA," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996.
- [18] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8th ed. USA: Wiley, 2005.
- [19] A. Kogar, E. Brown, I. Vishik, N. Mansukhani, and S. Gopalakrishnan, "This Condensed Life," 2018. [Online]. Available: <https://thiscondensedlife.wordpress.com/>.
- [20] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [21] Wikipedia contributors, "Pseudopotential," 2018. [Online]. Available: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Pseudopotential&oldid=835932427>.
- [22] J. C. Phillips and L. Kleinman, "New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules," *Phys. Rev.*, vol. 116, no. 2, pp. 287–294, Oct. 1959.
- [23] P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 24, pp. 17953–17979, 1994.
- [24] G. Kresse and D. Joubert, "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 3, pp. 1758–1775, 1999.
- [25] G. Kresse and J. Furthmüller, "The VASP site," 1996. [Online]. Available: <https://www.vasp.at/>.
- [26] M. Cococcioni and S. de Gironcoli, "A linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method," *Phys. Rev. B*, pp. 1–16, 2004.
- [27] M. Cococcioni, *The LDA+U Approach: A Simple Hubbard Correction for Correlated Ground States*, vol. 2. 2012.
- [28] S. Dudarev and G. Botton, "Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 57, no. 3, pp. 1505–1509, 1998.

4. Compuesto binario AlAs

En la presente investigación se consideró fundamental realizar un estudio inicial del compuesto binario AlAs en el volumen, con el fin de determinar sus parámetros *estructurales* (parámetro de red, módulo de volumen y la derivada del módulo de volumen), *termodinámicos* (energía de cohesión y energía de formación), *elásticos* (constantes elásticas, índice de anisotropía de Zener, módulo de Young, módulo de rigidez y coeficiente de Poisson), y su estructura *electrónica* (brecha de energía prohibida, densidad de estados y estructura de bandas). Esto permitirá comparar nuestros resultados con otros estudios teóricos y/o experimentales, y validar el modelo que se utilizará en los cálculos posteriores.

4.1 Optimización de *mallak* y E_{cut}

Antes de iniciar los cálculos es necesario optimizar los parámetros que determinan la exactitud de los resultados reportados en la presente investigación. Estos parámetros son el número de puntos k en la zona irreducible de Brillouin y la energía de corte E_{cut} para las ondas planas. Para este propósito se construyó una celda convencional tipo zinc-blenda de AlAs con 8 átomos, inicialmente con parámetro de red experimental (5.66 Å) [1].

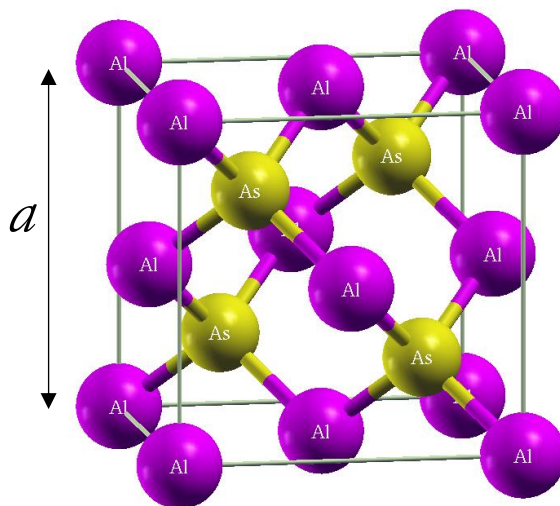


Figura 4.1 Celda convencional tipo zinc-blenda de AlAs

Se utilizó una *mallak* según el esquema de Monkhorst-Pack [2]. Para determinar el valor óptimo del número de *puntos-k* en la zona irreducible de Brillouin, se calculó la energía total del sistema con diferentes mallas $k_x \times k_y \times k_z$, comenzando desde una malla muy reducida de $2 \times 2 \times 2$, seguida por otra de $4 \times 4 \times 4$, y así sucesivamente hasta una malla de $20 \times 20 \times 20$. Se seleccionó una malla optimizada de $8 \times 8 \times 8$ *puntos-k*, ya que se observó una diferencia de energía menor a 0.01 meV/átomo (ver **Figura 4.2 (a)**).

Luego de seleccionar la malla de *puntos-k*, se procedió a optimizar la energía de corte para las ondas planas. Para ello se realizaron cálculos de energía total en intervalos de 40 eV desde los 320 eV hasta los 600 eV. Se observó convergencia en la energía total a partir de los 520 eV, con diferencias de energía menores a 0.1 meV/átomo, como se muestra en la **Figura 4.2 (b)**.

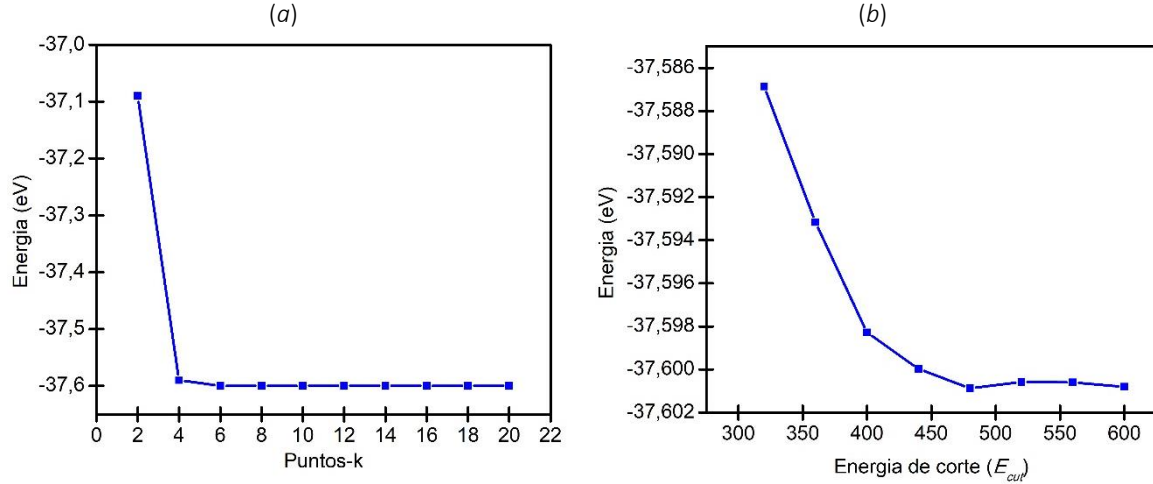


Figura 4.2 Cálculos de energía total para la convergencia de la malla-k y la energía de corte, para una celda convencional tipo zinc-blenda del AlAs. (a) Convergencia de la malla de puntos k (b) Convergencia de la energía de corte para las ondas planas.

4.2 Parámetros Estructurales y Termodinámicos

Para estudiar las propiedades estructurales y termodinámicas se relajó la celda convencional (posiciones atómicas, volumen de la celda y forma de la celda) para determinar el parámetro de red de equilibrio, usando potenciales de intercambio y correlación tipo LDA [3] y GGA-PBE [4]. Se obtuvo la constante de red y la energía de equilibrio usando LDA y GGA. Luego se realizaron veinte cálculos variando la constante de red en pasos de 0.05 \AA , diez cálculos con valores de constante de red por encima del valor de equilibrio y otros diez con valores por debajo del equilibrio. Este procedimiento se realizó tanto para LDA como para GGA y se obtienen las energías totales en cada caso. Estos resultados (energía vs volumen) se ajustaron a la ecuación de estado de Murnaghan [5]:

$$E(V) = E_0 + \frac{BV}{B'} \left[\frac{(V_0/V)^{B'}}{B' - 1} + 1 \right] - \frac{BV_0}{B' - 1} \quad (4.1)$$

Donde $E(V)$ es la energía total de la celda para un volumen determinado (V), E_0 es la energía de equilibrio del sistema, V_0 el volumen de equilibrio a temperatura cero, B es el módulo de volumen y B' su primera derivada con respecto a la presión. En la **Figura 4.3**, se presenta la curva de energía total vs. Parámetro de red (a) ajustada a la ecuación de estado de Murnaghan para los potenciales LDA y GGA. Se observa una energía de equilibrio más baja con LDA, y un parámetro de red de equilibrio más cercano al experimental con este mismo potencial.

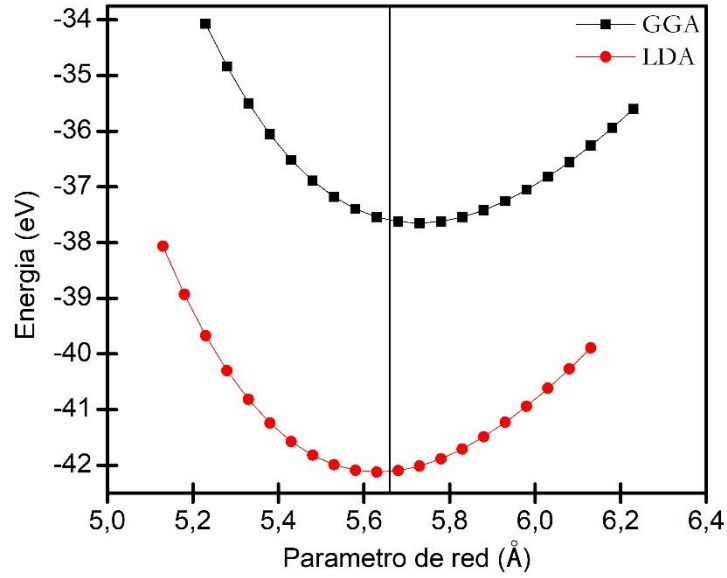


Figura 4.3 Energía vs. Parámetro de red calculado para una celda convencional tipo zinc-blenda de AlAs. Los cuadros y esferas representan los cálculos, mientras que la línea continua corresponde al ajuste de Murnaghan. El parámetro de red experimental está indicado por la línea continua vertical.

A partir del ajuste de Murnaghan, es posible predecir el módulo de volumen y la derivada del módulo de volumen. El módulo de volumen indica la resistencia de un material a la compresión uniforme y la derivada del módulo de volumen como cambia este parámetro a medida que aumenta o disminuye la presión.

Partiendo del parámetro de red de equilibrio es posible determinar la energía de cohesión (E_{coh}) y la energía de formación (E_f) del cristal. La energía de cohesión es la cantidad de energía que se debe agregar a un cristal para separar sus componentes en átomos neutros y aislados. Para una molécula de AlAs, E_{coh} se define como:

$$E_{coh} = E_{aisl}^{Al} + E_{aisl}^{As} - E_{vol}^{AlAs} \quad (4.2)$$

Donde E_{aisl}^{Al} y E_{aisl}^{As} son las energías de los átomos aislados de Al y As, respectivamente, y E_{vol}^{AlAs} es la energía total de una molécula del compuesto. Para que las energías sean comparables, la energía del compuesto y la de los átomos aislados se calcula usando el mismo nivel de precisión. Para calcular la energía de un átomo aislado, se posiciona el átomo de estudio en el centro de una celda cúbica, la cual tiene un parámetro de red suficientemente grande simulando un vacío alrededor del átomo para evitar la interacción entre imágenes periódicas.

Para verificar la estabilidad del cristal se calcula su energía de formación (E_f). Para una molécula de AlAs, la energía de formación se define como:

$$E_f = E_{vol}^{AlAs} - E_{vol}^{Al} - E_{vol}^{As} \quad (4.3)$$

Donde E_{vol}^{Al} y E_{vol}^{As} son las energías por átomo del Al y As en el volumen de sus fases de cristalización. Un valor negativo de la energía de formación indica que los átomos prefieren formar el compuesto en lugar de permanecer como elementos separados en la naturaleza. En la **Tabla 4.1**, se presentan los resultados del presente estudio para el parámetro de red de equilibrio, el módulo de volumen, la derivada del módulo de volumen con respecto a la presión, la energía de cohesión y la energía de formación del AlAs. Con el fin de comprar, se tabulan los resultados de otros trabajos teóricos, y las medidas experimentales.

	Presente trabajo		Expt.	Otros trabajos	
	LDA	GGA		LDA	GGA
a (Å)	5.63	5.73	5.66 [1]	5.633 [6]	5.734 [6]
B (GPa)	75.10	66.79	77.3 [1]	75.1 [6]	66.5 [6]
B' (GPa)	4.240	4.327	4.182 [7]	4.512 [6]	4.184 [6]
E_{coh} (eV)	9.06	7.48	7.7 [8]	8.962 [6]	7.494 [6]
E_{for} (eV)	-0.95	-0.99	-1.21 [9]	-0.930 [10]	-0.951 [10]

Tabla 4.1 Parámetro de red de equilibrio (a), el módulo de volumen (B), la derivada del módulo de volumen (B'), energía de cohesión (E_{coh}) y energía de formación (E_f) del AlAs.

Se observa que LDA presenta mejores resultados para el parámetro de red de equilibrio, el módulo de volumen y la derivada del módulo de volumen. Por otro lado, GGA reproduce mejores resultados para la energía de cohesión y energía de formación. Tanto LDA como GGA son potenciales de intercambio y correlación basados en la optimización de la energía de intercambio y correlación, por lo tanto, las constantes de red calculados se aproximan bastante bien a los datos experimentales con errores de 0.5% y 1.2%, respectivamente. Como era de esperarse, LDA tiende a subestimar el parámetro de red, mientras que GGA tiende a sobreestimarlos. Los cálculos obtenidos con LDA y GGA muestran que las energías de formación calculadas son significativamente menores a los datos experimentales. Sin embargo, GGA proporciona un valor más cercano al experimental y está en buen acuerdo con otros reportes teóricos. Debido a que GGA reproduce bastante bien la energía de los enlaces atómicos, lo que sigue de esta investigación se trabajará con este potencial de intercambio y correlación.

4.3 Parámetros Elásticos

Las constantes elásticas definen el comportamiento elástico de un sólido deformable. Para un cristal cúbico, sólo hay tres constantes elásticas independientes: c_{11} , c_{12} y c_{44} . La estabilidad mecánica del cristal se basa en las siguientes condiciones de estabilidad de Max Born [11]:

$$c_{11} - c_{12} \geq 0 \quad (4.4)$$

$$c_{11} + 2c_{12} \geq 0 \quad (4.5)$$

$$c_{44} \geq 0 \quad (4.6)$$

En la **Tabla 4.2**, se presentan las constantes elásticas del AIAs calculadas con LDA y GGA. Se puede evidenciar que las condiciones de estabilidad de Max Born se satisfacen para los resultados de ambos potenciales de intercambio y correlación, comprobando la estabilidad mecánica del compuesto binario. Adicionalmente, se calcularon el índice de anisotropía de Zener (A), el módulo de volumen (B), el módulo de rigidez (G), el módulo de Young (Y) y el coeficiente de Poisson (ν) en términos de las constantes elásticas. Los resultados para las constantes elásticas (c_{11} , c_{12} y c_{44}) y el módulo de volumen se compararon con los datos experimentales, mientras que el índice de anisotropía de Zener, el módulo de rigidez, el módulo de Young y el coeficiente de Poisson se compararon con los valores obtenidos a partir de las constantes elásticas experimentales.

	Presente trabajo			Expt.	Otros trabajos
	LDA	GGA	CEE		
c_{11} (GPa)	113.88	107.69		119.9 [12], [13]	116 [14], 120.2 [15]
c_{12} (GPa)	59.22	53.29		57.5 [12], [13]	55 [14], 57.0 [15]
c_{44} (GPa)	50.50	48.56		56.6 [12], [13]	57 [14], 58.9 [15]
A	1.85	1.79	1.81		1.85 [15]
B (GPa)	77.44	71.43	78.3	77.3 [16]	78.1 [15]
G_v (GPa)	41.23	40.02	46,44		
G_R (GPa)	37.71	36.95	42,70		
G (GPa)	39.47	38.48	44,57		32.0 [17]
Y (GPa)	101.22	97.87	112,38		83.5 [15]
ν	0.28	0.27	0,26		0.32 [15]

Tabla 4.2 Constantes elásticas del AIAs (c_{11} , c_{12} y c_{44}), índice de anisotropía de Zener (A), módulo de volumen (B), módulo de rigidez de Voigt (G_v), módulo de rigidez de Reuss (G_R), módulo de rigidez (G) módulo de Young (Y) y coeficiente de Poisson (ν). Valores obtenidos con LDA, GGA. Algunos parámetros se calcularon a partir de las constantes elásticas experimentales (CEE).

Las constantes elásticas calculadas están en buen acuerdo con los datos experimentales, sin embargo, LDA da valores más cercanos que GGA. Tanto LDA como GGA subestiman el valor experimental de las constantes elásticas, excepto para c_{12} , la cual es sobreestimada por LDA, lo que concuerda con los resultados de las constantes de red.

La respuesta elástica de un cristal depende tanto de la naturaleza de los enlaces atómicos, como de su estructura cristalina. Por lo tanto, raramente un cristal es isotrópico. El índice de anisotropía Zener se utiliza para cuantificar la anisotropía de cristales cúbicos en términos de las tres constantes elásticas independientes [18].

$$A = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}}. \quad (4.7)$$

Para un cristal elásticamente isotrópico A es igual a 1. Si $A < 1$, entonces el cristal es anisotrópico, y tiene muy poca deformación elástica a lo largo de los bordes del cubo,

mientras que si $A > 1$, el cristal es más rígido a lo largo de las diagonales del cubo [19]. El ALAs exhibe anisotropía mayor que 1 para LDA y GGA, lo que confirma que es anisotrópico y más rígido a lo largo de las diagonales del cubo. Nuestros cálculos están en buen acuerdo con el valor de $A = 1.81$ calculado a partir de las constantes elásticas experimentales.

La mayoría de los materiales cristalinos están formados por muchos cristales y, por consiguiente, son policristalinos. Dado que la orientación de los cristales es aleatoria en la mayoría de los materiales policristalinos, la mayoría de los materiales pueden considerarse isotrópicos a escala macroscópica [20], [21]. El comportamiento mecánico, considerando la isotropía y policristalinidad puede describirse por el módulo de volumen, el módulo de rigidez, el módulo de Young y el coeficiente de Poisson. Estos valores pueden calcularse utilizando el método de Voigt-Reuss-Hill con las constantes de rigidez elástica [22], [23].

El módulo de volumen se define como una medida de la resistencia de un sólido a una compresión uniforme. Para un cristal cúbico, el módulo de volumen está definido por la relación [1]:

$$B = \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12}). \quad (4.8)$$

Con relación a este parámetro, LDA ofrece una excelente cercanía a los datos experimentales con un error del 0.2%. El módulo de volumen calculado con la relación anterior es más cercano al valor experimental que el valor calculado con el ajuste de Murnaghan.

El módulo de rigidez, o módulo de cizalladura, es una medida de la resistencia del material al esfuerzo cortante y se define como la relación entre el esfuerzo cortante y la deformación por cizallamiento. El promedio de Voigt del módulo de rigidez (G_v) para el sistema cúbico viene dado por:

$$G_v = \frac{c_{11} - c_{12} + 3c_{44}}{5}, \quad (4.9)$$

mientras que el promedio de Reuss para el mismo parámetro (G_R) viene dado por:

$$G_R = \frac{5(c_{11} - c_{12})c_{44}}{4c_{44} + 3(c_{11} - c_{12})}. \quad (4.10)$$

El módulo de rigidez de Voigt se considera el máximo teórico para este parámetro, mientras que el módulo de rigidez de Reuss es el mínimo teórico. Para sistemas cúbicos, el módulo de rigidez se puede definir como el promedio entre los valores de Voigt y Reuss:

$$G = \frac{1}{2}(G_v + G_R). \quad (4.11)$$

La deformación elástica en sólidos está gobernada por la relación: $\sigma = Y\varepsilon$, donde σ es el esfuerzo axial, ε es la deformación y Y es el módulo de Young. El módulo de Young, también

conocido como módulo de elasticidad, es una medida de la rigidez del sólido. El módulo de Young se puede considerar como la resistencia del material a la deformación elástica, que es un criterio muy importante para el diseño en ingeniería [20]. Para los cristales cúbicos, el módulo de Young se puede calcular en términos de las constantes elásticas de la siguiente forma:

$$Y = \frac{9GB}{3B + G}. \quad (4.12)$$

Como era de esperarse se obtienen valores más concordantes para el módulo de Young y el módulo de rigidez con LDA, cuando se comparan con los valores estimados a partir de las constantes de elásticas experimentales. Hasta donde tenemos conocimiento, no hay valores experimentales directos informados para estos parámetros.

Cuando se aplica un esfuerzo axial sobre un sólido, se produce un alargamiento elástico en la dirección del esfuerzo aplicado y una contracción lateral. El coeficiente de Poisson se define como la razón entre las deformaciones lateral y axial. Para los materiales ideales, el coeficiente de Poisson debe ser 0.5, para el cual no hay un cambio de volumen neto en el sólido. Para cristales cúbicos, la relación de Poisson se puede calcular como:

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}. \quad (4.13)$$

A diferencia de los resultados anteriores, el coeficiente de Poisson calculado con GGA está más cercano al valor obtenido a partir de las constantes elásticas experimentales, que el calculado con LDA. No se encontraron datos experimentales del coeficiente de Poisson para el AIAs.

4.4 Estructura Electrónica

En la **Figura 4.4**, se presenta la estructura de bandas y densidad de estados del AIAs calculadas con GGA. El nivel de Fermi se ha llevado a cero. En la estructura de bandas se observa el comportamiento de niveles energéticos a través de los caminos de alta simetría en la primera zona de Brillouin en el espacio de *puntos-k*. Por otro lado, la densidad de estados (DOS) muestra una distribución cuya integral o área bajo la curva en la zona energética de la banda de valencia, representa el número de electrones considerados para el cálculo.

En la estructura de bandas, observamos estados profundos por debajo de -9 eV que corresponden a los electrones del semi-*core* atómico. La banda de valencia está entre -6 eV y el nivel de Fermi, y tiene su máximo en Γ . La banda de conducción, que corresponde a estados vacíos, tiene su mínimo en X. El hecho que el máximo de la banda de valencia se encuentre en el punto Γ , y el mínimo de la banda de conducción en el punto X, confirman que el AIAs es un semiconductor de brecha de energía prohibida indirecta Γ -X. Se calculó una brecha de energía prohibida de 1.51 eV con GGA y 1.32 con LDA, que subestiman el valor

experimental (2.24 eV) [24]; sin embargo, nuestros resultados están en buen acuerdo con otros reportes teóricos (ver **Tabla 4.3**). A pesar de que la diferencia es significativa, esta subestimación era de esperarse. Los funcionales tipo LDA y GGA fueron desarrollados para una descripción óptima de la energía de intercambio y correlación, a expensas de un menor acuerdo en la descripción de la brecha de la energía prohibida del material. Por lo tanto, LDA y GGA tienden a subestimar el valor de la brecha de energía prohibida.

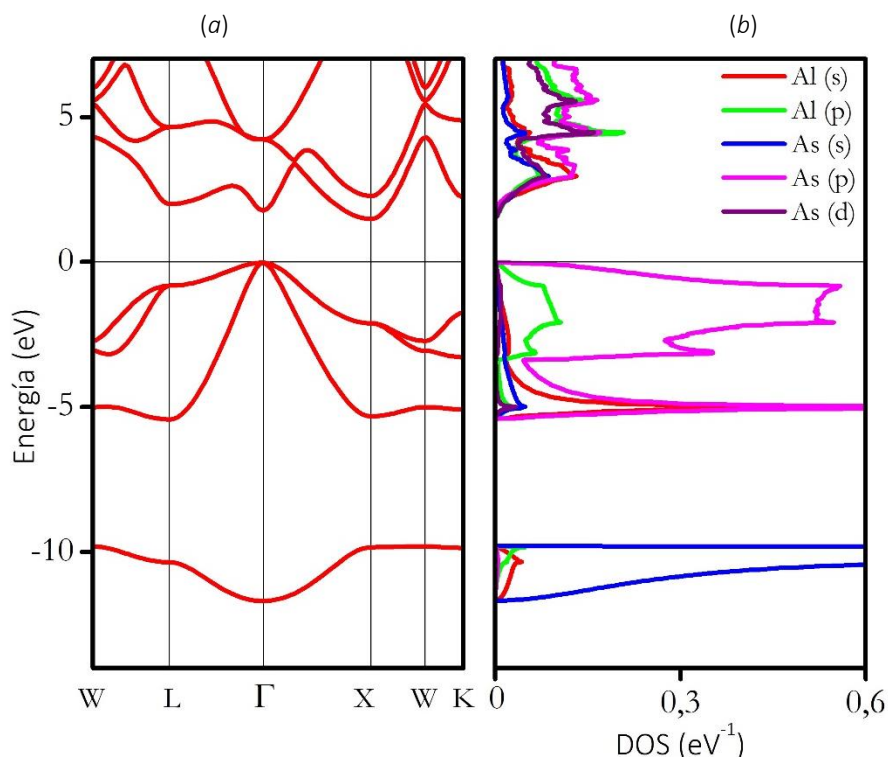


Figura 4.4 Estructura electrónica del AlAs. (a) Estructura de bandas del AlAs con GGA y (b) Densidad de estados parcial (DOS) del AlAs con GGA. El nivel de Fermi se ha llevado a cero.

En la **Figura 4.4 (b)**, se presenta la densidad de estados para el AlAs. En la densidad de estados se observa que los estados de semi-core por debajo de -9 eV corresponden principalmente a orbitales 4s-As, con una pequeña contribución de los orbitales 3s-Al y 3p-Al. Debajo del nivel de Fermi se observa la banda de valencia entre -6 eV y 0 eV. Cerca del nivel de Fermi la banda de valencia está dominada principalmente por los electrones x|, y muestra una hibridación de los estados 3p-Al y 4p-As, debido a que tienen una forma similar en la misma zona de energía. En la parte profunda de la banda de valencia están mayoritariamente los electrones s-As, y se observa hibridación de los orbitales 3s-Al y 4s-As. La banda de conducción se encuentra 1.51 eV por encima del nivel de Fermi. Se observa que los electrones 3p-Al y 4p-As serían los responsables de transiciones ópticas y conductividad eléctrica en el material, debido a que se ubican en el máximo de la banda de valencia.

	Presente trabajo		Expt.	Otros trabajos	
	LDA	GGA		LDA	GGA
E_g (eV)	1.32	1.51	2.24 [24]	1.31 [6]	1.40 [6]
Tipo	Indirecto (Γ -X)	Indirecto (Γ -X)	Indirecto (Γ -X)	Indirecto (Γ -X)	Indirecto (Γ -X)

Tabla 4.3 Valores de la brecha de energía prohibida (E_g) para el AlAs obtenida en este trabajo. Además, se tabulan el dato experimental y los valores reportados por otros autores.

La estructura electrónica obtenida con LDA tiene un comportamiento similar a la conseguida con GGA, sólo se diferencian en que la brecha prohibida de energía con LDA es más pequeña y, por lo tanto, todos los estados por encima del nivel de Fermi se corren hacia abajo.

REFERENCIAS

- [1] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8th ed. USA: Wiley, 2005.
- [2] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Phys. Rev. B*, vol. 16, no. 4, pp. 1748–1749, 1977.
- [3] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Phys. Rev. B*, vol. 23, no. 10, pp. 5048–5079, 1981.
- [4] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple- ERRATA," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996.
- [5] F. D. Murnaghan, "The Compressibility of Media under Extreme Pressures," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 30, no. 9, pp. 244–247, 1944.
- [6] R. Ahmed, S. Javad Hashemifar, H. Akbarzadeh, M. Ahmed, and Fazal-e-Aleem, "Ab initio study of structural and electronic properties of III-arsenide binary compounds," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 3, pp. 580–586, 2007.
- [7] M. Ameri *et al.*, "Ab Initio Calculations Study of Structural and Electronic Properties of Ternary Alloy $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$," *Mater. Sci. Appl.*, vol. 3, no. October, pp. 674–683, 2012.
- [8] J. Ihm and J. D. Joannopoulos, "Ground-state properties of GaAs and AlAs," *Phys. Rev. B*, vol. 24, no. 8, pp. 4191–4197, 1981.
- [9] David R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 72nd ed. CRC Press, 1991.
- [10] P. A. Schultz, "First principles predictions of intrinsic defects in aluminum arsenide, AlAs : Numerical Supplement," no. April, 2012.
- [11] Max Born, "On the stability of crystal lattices," *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 59, no. 1–2, pp. 73–101, 1940.
- [12] M. Krieger, H. Sigg, N. Herres, K. Bachem, and K. Köhler, "Elastic constants and Poisson ratio in the system AlAs-GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 682, p. 682, 1995.
- [13] T. Azuhata, T. Sota, and K. Suzuki, "Elastic constants of III - V compound semiconductors: modification of Keyes' relation," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 8, no. 18, pp. 3111–3119, 1996.
- [14] and R. M. M. N. Chetty, A. Munoz, "First-principles calculation of the elastic constants of AlAs," *Phys. Rev. B*, vol. 40, no. 17, pp. 934–936, 1989.

- [15] S. Adachi, "GaAs, AlAs, and Al_xGa_{1-x}As," *J. Appl. Phys.*, vol. 58, no. 3, 1985.
- [16] San-Guo Shen, "Calculation of the elastic properties of semiconductors," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 8733, 1994.
- [17] Sadao Adachi, *Properties of Aluminium Gallium Arsenide*. London, United Kingdom: INSPEC, the Institution of Electrical Engineers, 1993.
- [18] S. I. Ranganathan and M. Ostoja-Starzewski, "Universal elastic anisotropy index," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 5, pp. 3–6, 2008.
- [19] C. M. Ruiz and J. M. Osorio-Guillén, "Theoretical study of the elastic properties of the minerals Cu₃TMSe₄ (TM=V,Nb,Ta) by means of atomistic first-principles calculations," *Ing. y Cienc.*, vol. 7, no. 13, pp. 131–150, 2011.
- [20] J. William D. Callister, *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, 5th ed. USA: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [21] D. William F. Smith, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Spain, 2000.
- [22] H. Fu, D. Li, F. Peng, T. Gao, and X. Cheng, "Ab initio calculations of elastic constants and thermodynamic properties of NiAl under high pressures," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 2, pp. 774–778, 2008.
- [23] T. Uesugi, Y. Takigawa, and K. Higashi, "Elastic Constants of AlLi from First Principles," *Mater. Trans.*, vol. 46, no. 6, pp. 1117–1121, 2005.
- [24] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, "Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys," *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 11, pp. 5815–5875, 2001.

5. Superceldas para los dopajes de Co, Ni y C

5.1 AlAs dopado con Co, Ni y C en su estructura convencional

Inicialmente realizamos cálculos de estabilidad para evaluar la sustitución de los cationes (Al) o los aniones (As) por los átomos dopantes Ni, Co o C en el compuesto AlAs. Para ello se construyó una celda convencional de AlAs y se realizaron cálculos para sustituciones de Al por cada uno de los dopantes, y luego los aniones. En estos cálculos se permitió relajación de las posiciones atómicas, el volumen de la celda y forma de la celda. Además, se realizaron cálculos sin polarización de espín (no-magnético-NM) y con polarización de espín (ferromagnético-FM) para evaluar el comportamiento magnético del material. Se calcularon las energías de formación en cada caso y se determinó que la estructura con menor energía de formación sería la más estable.

En la **Tabla 5.1**, se presentan las diferentes configuraciones estudiadas y la energía de formación calculada en cada caso. Se encontró que los metales de transición (MT) prefieren sustituir los átomos de Al, mientras que el carbono prefiere reemplazar a los átomos de As. Además, se observó una mayor estabilidad cuando hay polarización de espín con MT como dopantes. Por el contrario, cuando el dopante es carbono, la mayor estabilidad se encontró sin polarización de espín. Estudios similares a este han confirmado este comportamiento cuando el dopante es un MT [1]–[4] y cuando es carbono [5], [6].

Compuesto	Estado	E_{vol}^{dop} (eV)	E_{vol}^{AlAs} (eV)	E_{vol}^{adc} (eV)	E_{vol}^{rem} (eV)	E_{for} (eV)
Co _{0.25} AlAs _{0.75}	NM	-36.32	-37.65	-7.03	-4.68	3.68591
Co _{0.25} Al _{0.75} As	NM	-38.68	-37.65	-7.03	-3.75	2.26289
Co _{0.25} AlAs _{0.75}	FM	-36.32	-37.65	-7.03	-4.68	3.68591
Co _{0.25} Al _{0.75} As	FM	-38.68	-37.65	-7.03	-3.75	2.26288
Ni _{0.25} AlAs _{0.75}	NM	-35.66	-37.65	-5.49	-4.68	2.80302
Ni _{0.25} Al _{0.75} As	NM	-37.47	-37.65	-5.49	-3.75	1.92061
Ni _{0.25} AlAs _{0.75}	FM	-35.66	-37.65	-5.49	-4.68	2.80302
Ni _{0.25} Al _{0.75} As	FM	-37.47	-37.65	-5.49	-3.75	1.92057
C _{0.25} AlAs _{0.75}	NM	-39.95	-37.65	-9.09	-4.68	2.11782
C _{0.25} Al _{0.75} As	NM	-38.41	-37.65	-9.09	-3.75	4.59187
C _{0.25} AlAs _{0.75}	FM	-38.99	-37.65	-9.09	-4.68	3.07910
C _{0.25} Al _{0.75} As	FM	-38.41	-37.65	-9.09	-3.75	4.59187

Tabla 5.1 Resultados energéticos para el AlAs dopado con Co, Ni y C. Energías totales para los compuestos dopados (E_{vol}^{dop}), energía para el compuesto puro de AlAs (E_{vol}^{AlAs}), energía/átomo de los elementos adicionados (E_{vol}^{adc}) y removidos (E_{vol}^{rem}) en cada caso y energía de formación (E_{for}) de los compuestos dopados.

En la **Figura 5.1**, se presenta la estructura cristalina de los dopajes más estables después de la relajación atómica. Los átomos de Co y Ni prefieren la sustitución de los átomos de Al debido a que las electronegatividades del Co y Ni (1.7 y 1.8, respectivamente) son mucho

más cercanas a la del Al (1.5) que a la del As (2.2). De forma similar, el C (2.5) prefiere reemplazar a los átomos de As debido a la pequeña diferencia en sus electronegatividades. Es evidente que la diferencia en el valor de la electronegatividad del Co, Ni, C con respecto a la del Al es del orden de 12%, 11% y 40%; mientras que con respecto a la del As es alrededor de 29%, 22%, 12%, respectivamente. Se han reportado experimentalmente sustituciones estables cuando la diferencia porcentual entre las electronegatividades del átomo del material y del dopante no supera el 20% [7].

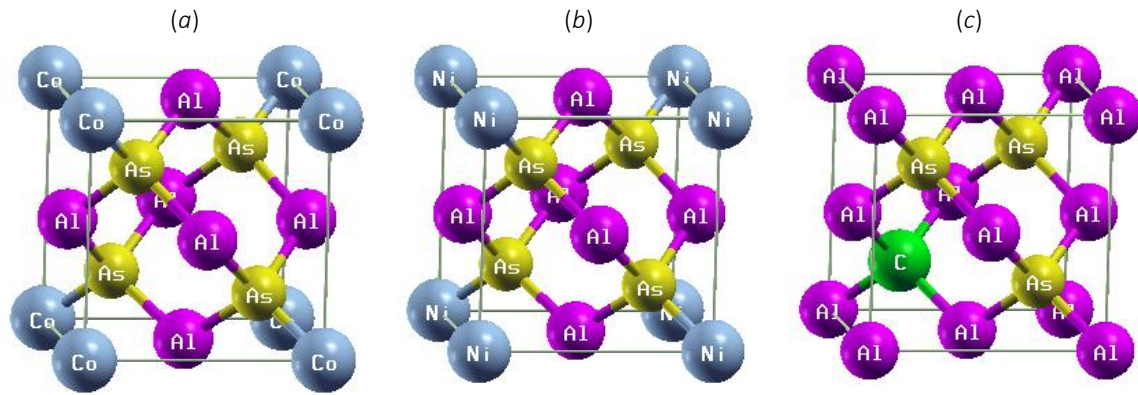


Figura 5.1 Estructura cristalina relajada del AlAs dopada con Co, Ni y C. (a) $\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{As}$ (b) $\text{Ni}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{As}$ (c) $\text{C}_{0.25}\text{AlAs}_{0.75}$

En la **Tabla 5.2**, se muestran los cambios en la constante de red y las distancias atómicas entre el dopante y sus primeros vecinos antes (in) y después (out) de la relajación atómica. Además, se presenta la diferencia de energía total entre los estados NM y FM.

Compuesto	Estado	a (Å)		$d_{\text{MT-As}}/d_{\text{C-Al}}$ (Å)		ΔE (meV)
		in	out	in	out	
$\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{As}$	FM	5.73	5.62	2.48	2.31	-0.005
$\text{Ni}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{As}$	FM	5.73	5.63	2.48	2.34	-0.047
$\text{C}_{0.25}\text{AlAs}_{0.75}$	NM	5.73	5.42	2.48	2.00	961

Tabla 5.2 Cambios en la constante de red, las distancias atómicas entre el dopante y sus primeros vecinos antes (in) y después (out) de la relajación atómica para los dopantes más favorables. Diferencia de energía total ($\Delta E = E_{\text{FM}} - E_{\text{NM}}$).

Se observa que la constante de red disminuye con la sustitución de Al por Co y Ni, la As por C. En el caso del dopaje con Co, dado que el radio iónico del Co es mayor que el del Al, la distancia Co-As es menor en un 7% que la distancia Al-As. Esto causa que la constante de red disminuya en el 2% al dopar con Co. No se observa cambio en la estructura cristalina del compuesto, el cual sigue siendo un sistema cúbico.

El dopaje con Ni, genera un comportamiento similar al dopaje con Co, pero por ser el radio iónico del Ni menor que el del Co, la distancia Ni-As es ligeramente mayor que la distancia Co-As. La constante de red resultante al dopar con Ni es muy similar a la obtenida al dopar con Co. El compuesto dopado con Ni mantiene una estructura cristalina cúbica.

El carbono prefiere sustituir al As, formando enlaces con los átomos de Al más cercanos. El C tiene un radio iónico mayor que el del arsénico originando que la distancia Al-C sea un 20% menor que la distancia Al-As. Este hecho influye en la disminución de la constante de red en alrededor de un 5%.

Un valor negativo de ΔE indica que el compuesto prefiere un estado FM sobre un estado NM, mientras que un valor positivo corresponde a una mayor favorabilidad del estado NM. Es evidente que el compuesto dopado con Co o Ni podría presentar propiedades magnéticas, mientras que el dopaje con C no presenta propiedades magnéticas. Para los dopantes Co y Ni, la diferencia de energía es muy pequeña, y sería aventurado confirmar su estado magnético. Por esta razón es necesario evaluar el comportamiento magnético del AlAs dopado con Co o Ni en concentraciones mucho más pequeñas. Este análisis se presenta en los Capítulos 5 y 6 del presente documento.

En la **Figura 5.2**, se muestran la densidad de estados y la estructura de bandas para los compuestos dopados ya relajados. En todas las densidades de estados se observan estados de semi-core por debajo de -9 eV. Además, se observa la banda de valencia entre -6 eV y el nivel de Fermi. Se evidencia un comportamiento metálico para los tres compuestos ya que hay estados de electrones disponibles alrededor del nivel de Fermi. La DOS para los compuestos dopados con Co o Ni no valida su comportamiento magnético, de ahí la necesidad de realizar dopajes con concentraciones muy pequeñas. En el caso del dopaje de Co o Ni, se puede observar dispersión de las bandas originando un corrimiento del máximo de la banda de valencia hasta superar el nivel de Fermi. Este comportamiento, muestra que estos MT metalizan el compuesto.

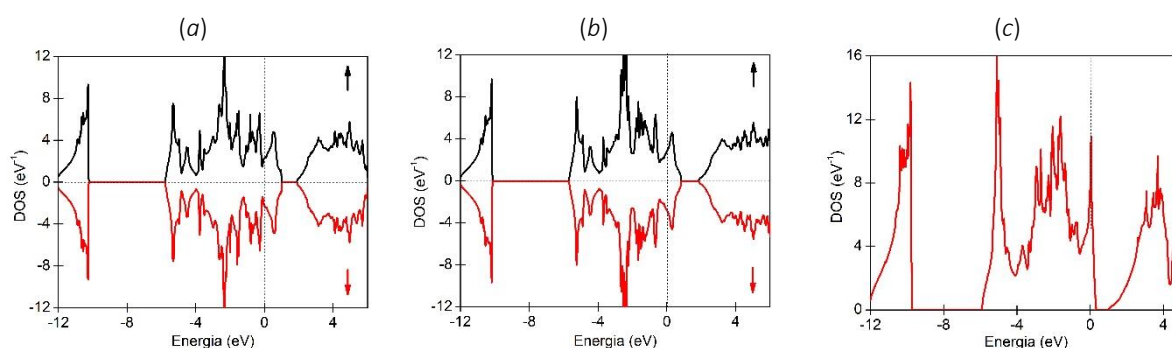


Figura 5.2 Densidad de estados para dopajes más estables después de la relajación atómica. (a) $\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{As}$ (b) $\text{Ni}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{As}$ (c) $\text{C}_{0.25}\text{AlAs}_{0.75}$.

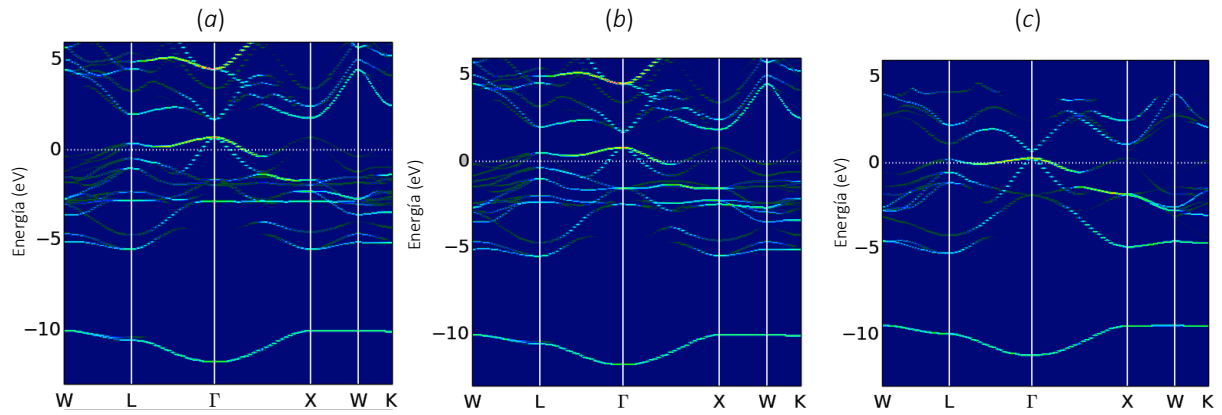


Figura 5.3 Estructura de bandas para dopajes más estables después de la relajación atómica. (a) $\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{As}$ (b) $\text{Ni}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{As}$ (c) $\text{Co}_{0.25}\text{AlAs}_{0.75}\text{S}$. El desdoblamiento de las bandas fue realizado usando el código BandUP [8], [9].

5.2 Superceldas

Con el fin de poder investigar el comportamiento del AlAs a diferentes concentraciones de un dopante, se utiliza el método de las superceldas, que consiste en crear celdas más grandes del mismo compuesto a partir de la repetición de la celda convencional a lo largo de los tres ejes coordenados. Se considera que la celda convencional tiene un tamaño de $1a \times 1a \times 1a$, donde a es el parámetro de red. En este trabajo, el tamaño de la superceldas fue definido de acuerdo con la concentración deseada, y la malla de *puntos-k* fue ajustada en cada caso como se muestra en la **Tabla 5.3**.

Tamaño supercelda	mallak	Átomos/celda	Concentración	n	Configuraciones
$1a \times 1a \times 1a$	$8 \times 8 \times 8$	8			
$2a \times 2a \times 4a$	$4 \times 4 \times 2$	128	3.125%	5	C_{0-1} , C_{0-2} , C_{0-3} , C_{0-4} y C_{0-5}
$2a \times 2a \times 2a$	$4 \times 4 \times 4$	64	6.25%	5	C_{0-1} , C_{0-2} , C_{0-3} , C_{0-4} y C_{0-5}
$1a \times 2a \times 2a$	$8 \times 4 \times 4$	32	12.5%	4	C_{0-1} , C_{0-2} , C_{0-3} y C_{0-4}
$1a \times 1a \times 2a$	$8 \times 8 \times 4$	16	25%	3	C_{0-1} , C_{0-2} y C_{0-3}

Tabla 5.3 Tamaño de las superceldas de acuerdo con la concentración deseada para el dopaje y ajuste de la malla de *puntos-k* en cada caso. Número de configuraciones estudiadas (n) de acuerdo con el tamaño de la supercelda. C_{0-n} indica la configuración correspondiente a un átomo dopante ubicado en el origen y el otro localizado en la posición n.

Debido a que la red recíproca es la transformada de Fourier de una red en el espacio real, las dimensiones de la red recíproca serán inversas a las dimensiones del espacio real. Por lo tanto, si se aumenta el tamaño de la celda en el espacio real, disminuirá el tamaño de la celda en el espacio recíproco, y por lo tanto se necesitará evaluar menos *puntos-k*. Por ejemplo, si la celda en el espacio real se crece al doble en una dimensión, la cantidad de *puntos-k* en esa dimensión se reducirá a la mitad. Al momento de realizar los dopajes, se desconoce la posición real que adoptarán los dopantes en cada supercelda. Por ello, se estudió la estabilidad del compuesto para diferentes distancias entre los dos átomos dopantes para n configuraciones distintas en cada supercelda C_{0-n} , como se muestra en la **Tabla 5.3**. En las **Figuras 5.4 – 5.7** se presentan las diferentes configuraciones en las superceldas dopadas para cada concentración.

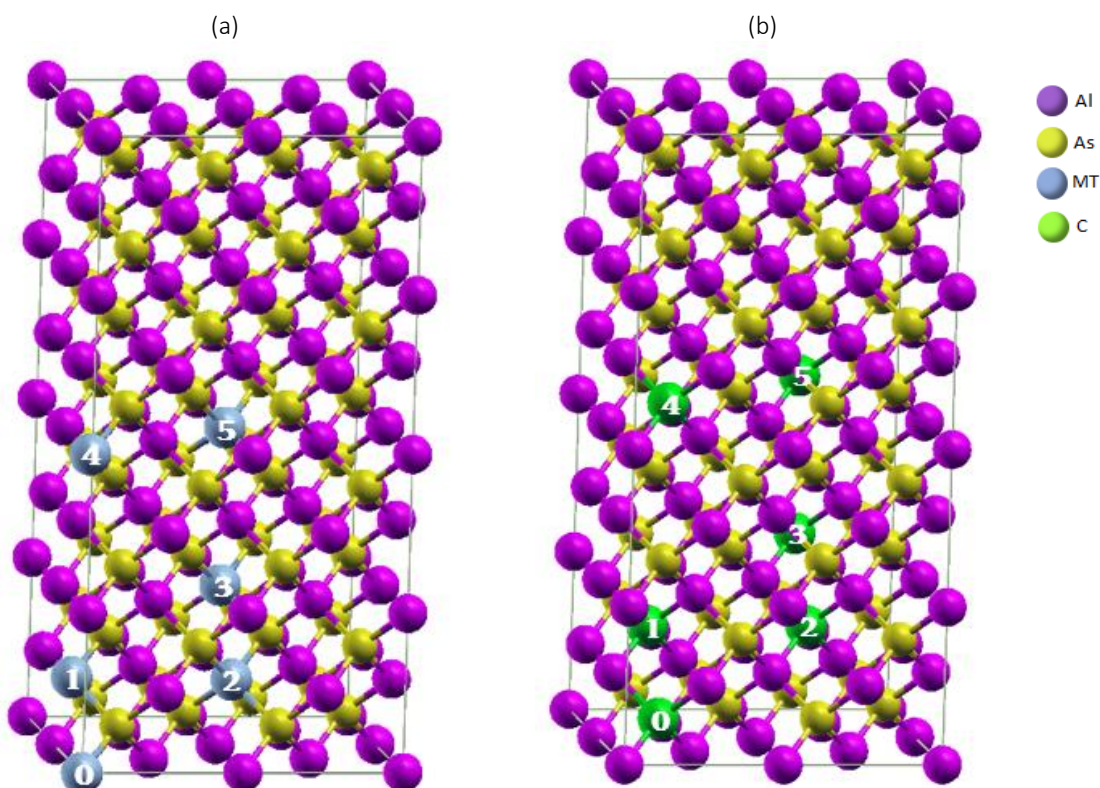


Figura 5.4 Superceldas $2a \times 2a \times 4a$ de 128 átomos tipo zinc-blenda de AlAs construidas para simular una concentración 3.125% del dopante. (a) Dos Al fueron reemplazados por MT a diferentes distancias para 5 configuraciones distintas: C0-1, C0-2, C0-3, C0-4 y C0-5. (b) Dos As fueron reemplazados por C a diferentes distancias para 5 configuraciones distintas: C0-1, C0-2, C0-3, C0-4 y C0-5.

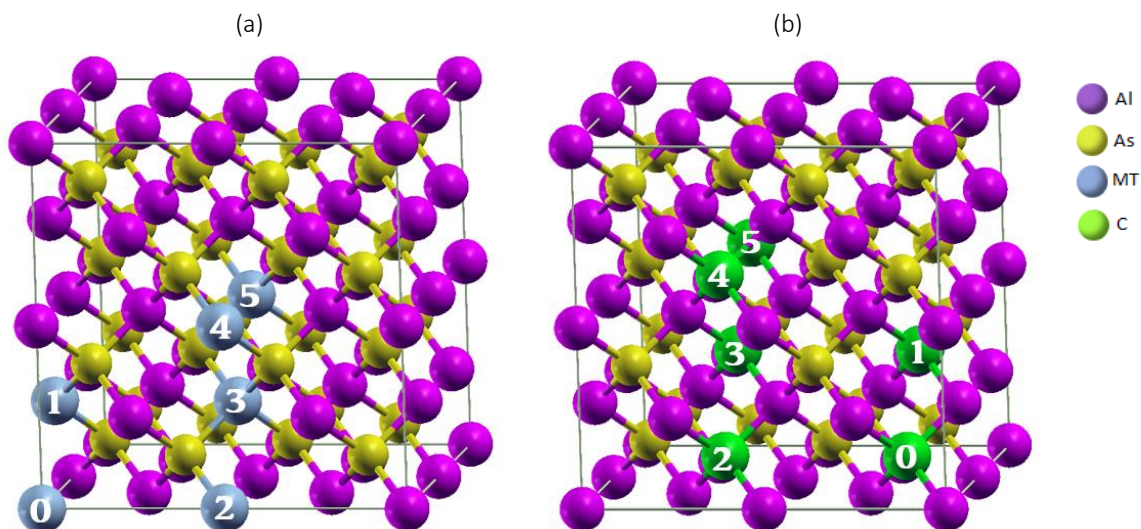


Figura 5.5 Superceldas $2a \times 2a \times 2a$ de 64 átomos tipo zinc-blenda de AlAs construidas para simular una concentración 6.25% del dopante. (a) Dos Al fueron reemplazados por MT a diferentes distancias para 5 configuraciones distintas: C0-1, C0-2, C0-3, C0-4 y C0-5. (b) Dos As fueron reemplazados por C a diferentes distancias para 5 configuraciones distintas: C0-1, C0-2, C0-3, C0-4 y C0-5.

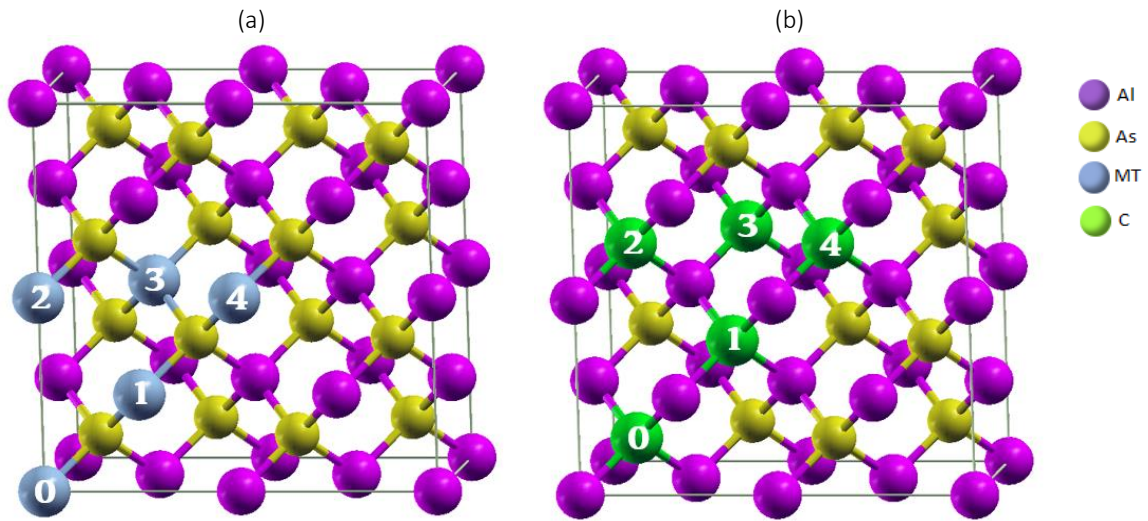


Figura 5.6 Superceldas $1a \times 2a \times 2a$ de 32 átomos tipo zinc-blenda de AlAs construidas para simular una concentración 12.5% del dopante. (a) Dos Al fueron reemplazados por MT a diferentes distancias para 4 configuraciones distintas: C₀₋₁, C₀₋₂, C₀₋₃ y C₀₋₄. (b) Dos As fueron reemplazados por C a diferentes distancias para 4 configuraciones distintas: C₀₋₁, C₀₋₂, C₀₋₃ y C₀₋₄.

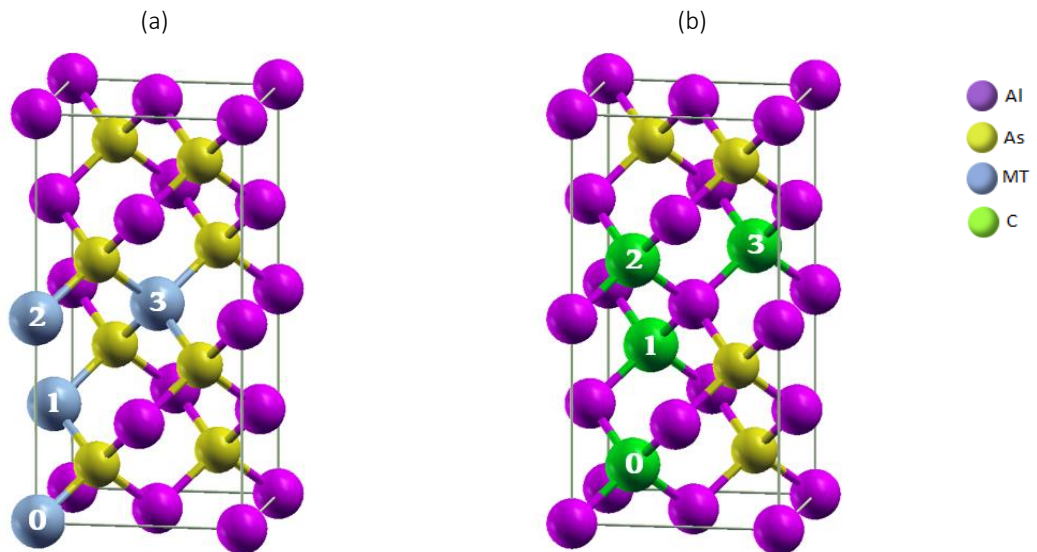


Figura 5.7 Superceldas $1a \times 1a \times 2a$ de 16 átomos tipo zinc-blenda de AlAs construidas para simular una concentración 25% del dopante. (a) Dos Al fueron reemplazados por MT a diferentes distancias para 3 configuraciones distintas: C₀₋₁, C₀₋₂ y C₀₋₃. (b) Dos As fueron reemplazados por C a diferentes distancias para 3 configuraciones distintas: C₀₋₁, C₀₋₂ y C₀₋₃.

REFERENCIAS

- [1] H. Katayama-Yoshida and K. Sato, "Materials design for semiconductor spintronics by ab initio electronic-structure calculation," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 327, no. 2–4, pp. 337–343, 2003.

- [2] K. Sato, P. H. Dederichs, and H. Katayama-Yoshida, "First-principles study on the ferromagnetism and curie temperature of Mn-doped AlX and InX (X = N, P, As, and Sb)," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 76, no. 2, pp. 1–12, 2007.
- [3] Y. Qiu, Y. H. Zhao, Y. Liu, G. P. Zhao, and S. Q. Wu, "Embedded clusters and magnetism in Cr-doped AlAs: A first-principles study," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 26, pp. 2–4, 2010.
- [4] Y. H. Zhao, G. P. Zhao, Y. Liu, and B. G. Liu, "Structural stability and half-metallicity of the zinc-blende phase of Al_{1-x}Crx As: Density-functional study," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 80, no. 22, pp. 1–8, 2009.
- [5] S. Hirose *et al.*, "Lattice contraction and electrical conduction of heavily carbon doped AlAs layers grown by atomic layer epitaxy," *J. Cryst. Growth*, vol. 208, no. 1, pp. 49–56, 2000.
- [6] R. Jones and S. Öberg, "Theory of Carbon Complexes in Gallium Arsenide and Aluminium Arsenide," *Mater. Sci. Forum*, vol. 143–147, pp. 253–258, 1994.
- [7] K. C. Misra, *Introduction to Geochemistry: Principles and Applications*. Wiley-Blackwell, 2012.
- [8] P. V. C. Medeiros, S. Stafström, and J. Björk, "Effects of extrinsic and intrinsic perturbations on the electronic structure of graphene: Retaining an effective primitive cell band structure by band unfolding," *Phys. Rev. B*, vol. 89, no. 4, p. 41407, 2014.
- [9] P. V. C. Medeiros, S. S. Tsirkin, S. Stafström, and J. Björk, "Unfolding spinor wave functions and expectation values of general operators: Introducing the unfolding-density operator," *Phys. Rev. B*, vol. 91, no. 4, p. 41116, 2015.

6. AlAs dopado con Cobalto

Se realizaron los dopajes con Co en las diferentes superceldas para cada una de las configuraciones C_{0-n} , y se evaluaron los estados NM, FM y AFM en cada caso. Se relajaron las posiciones atómicas manteniendo constante el volumen de las celdas, se calcularon las energías totales de cada sistema, y se determinaron las energías de formación en cada caso.

6.1 Propiedades del Semiconductor Diluido $Co_xAl_{1-x}As$ con $x = 3.125\%$

En las **Tablas 6.1–6.4**, se presentan los resultados para cada una de las concentraciones en estudio. En ellas se muestran las distancias entre las dos impurezas de Co y las longitudes de enlace promedio entre los átomos de As del tetraedro $CoAs_4$ y los dopantes de Co, antes y después de la relajación atómica. Se muestran las energías relativas entre la energía total del sistema C_{0-n} y la energía de la configuración más estable. De igual forma se tabulan las energías de formación, el momento magnético total y el momento magnético por átomo de Co. El momento magnético por átomo se calculó con el método de momento magnético de Bader implementado en el VASP. Se presenta la diferencia de energía entre los estados FM y AFM ($\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$) para una misma configuración, donde valores positivos de ΔE indican que el estado base (EB) es FM.

C_{0-n}	$d_{Co-Co} (\text{\AA})$		$d_{Co-As} (\text{\AA})$		$E_r (eV)$	$E_f (eV)$	MT (μ_B)	M_{Co} (μ_B)	ΔE (meV)	EB
	In	Out	in	out						
C_{0-1}	4.05	3.95	2.48	2.36	0.00	4.65	4	1.55	31	FM
C_{0-2}	7.02	7.01	2.48	2.36	0.20	4.85	4	1.63	122	FM
C_{0-3}	9.92	9.93	2.48	2.37	0.26	4.90	4	1.66	133	FM
C_{0-4}	11.46	11.46	2.48	2.37	0.31	4.95	4	1.65	53	FM
C_{0-5}	14.03	14.03	2.48	2.37	0.33	4.97	4	1.66	39	FM

Tabla 6.1 Distancia entre las dos impurezas de Co antes (in) y después (out) de la relajación atómica (d_{Co-Co}), longitudes de enlace promedio entre los átomos de As del tetraedro $CoAs_4$ y los dopantes de Co antes (in) y después (out) de la relajación atómica (d_{Co-As}), energías relativas (E_r), energías de formación (E_f), momento magnético total por celda (MT) y momento magnético promedio por átomo de Co (M_{Co}), diferencia de energía total ($\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$) y el estado base (EB) para cada una de las configuraciones dopadas (C_{0-n}) de $Al_{1-x}Co_xAs$ con $x = 3.125\%$.

En la **Tabla 6.1** se observa que para una concentración 3.125% el compuesto presentará un estado FM. La configuración más estable energéticamente es la C_{0-1} , debido a que presenta la menor energía de formación. Las energías relativas revelan que el sistema prefiere una interacción a corto alcance entre las impurezas.

Para C_{0-1} se observa que la distancia entre impurezas después de la relajación atómica disminuye en aproximadamente 3%, con respecto al valor antes de la relajación. Para el resto de las configuraciones no se aprecia ningún cambio significativo. Con respecto a las distancias promedio entre los átomos de As del tetraedro $CoAs_4$ y los dopantes de Co,

estas siempre disminuyen aproximadamente en un 5% con respecto a los valores de entrada.

Se encontró que la magnetización total del compuesto siempre es de $4 \mu_B$, independientemente de la ubicación de los átomos de Co. El momento magnético de los átomos de Co es muy similar para todas las configuraciones con un valor mínimo de $1.55 \mu_B/\text{átomo}$.

Estudios similares reportaron un comportamiento FM del AlAs cuando es dopado con Mn (5%) [1] o Cr (12.5%) [2], obteniendo momentos magnéticos por encima de los resultados de la presente investigación: $3.65 \mu_B/\text{Mn}$ y $2.93 \mu_B/\text{Cr}$. Si el Al^{+3} es reemplazado por un Co, el cual tiene 2 electrones 4s y 7 electrones 3d en su capa más externa, se esperaría que 3 de estos electrones sean atraídos hacia el As^{-3} . De acuerdo con la ley de Hunt, se predice un momento magnético de máximo $4 \mu_B$ por átomo de Co. Se observa en la **Tabla 6.1**, que la magnetización tiende a aumentar con la distancia entre impurezas hasta alcanzar un valor máximo de aproximadamente $1.66 \mu_B$ por átomo de Co, lo cual es coherente con el análisis previo. Se observa que cuando las impurezas se encuentran cerca, el átomo de As que tienen en común no contribuye con magnetización, debido que el efecto de *intercambio directo* permite magnetizar a las dos impurezas cercanas. Al separar las impurezas de Co, la contribución magnética de sus vecinos cercanos cambia, haciendo que todos los vecinos contribuyan a la magnetización de forma uniforme para las configuraciones más lejanas. La magnetización de los As vecinos de forma ordenada genera una mayor magnetización en los átomos de Co. Además, es posible apreciar que la diferencia entre los estados FM y AFM es concluyente para todas las configuraciones con una diferencia mínima de 31 meV en $\text{Co}_{0.1}$.

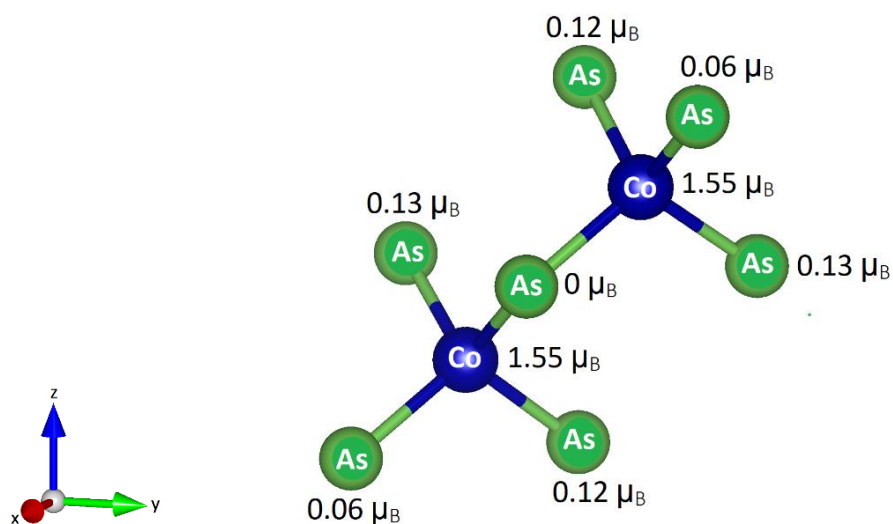


Figura 6.1 Esquema de los tetraedros CoAs_4 usados en los cálculos de este estudio para la supercelda tipo zinc-blenda del semiconductor magnético diluido $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ con $x = 3.125\%$ en su configuración más estable. Los valores corresponden a la magnetización de cada átomo.

De forma similar a lo que se reportó en las investigaciones previas de las Ref. [1] y [2], se observó que el momento magnético del AlAs dopado con Co es una consecuencia directa de la presencia de Co en su estructura, aportando casi la totalidad de la magnetización de compuesto. En la Figura 6.1, se presenta la contribución de cada uno de los átomos de los tetraedros CoAs_4 a la magnetización del material en la configuración más estable. Se observa que el Co aporta el 81% de la magnetización, mientras que los As, primeros vecinos del Co, son responsables del 16%. En la Figura 6.2, está dibujada la densidad de carga de espín para estos tetraedros. Se puede observar que la mayor contribución del momento magnético se encuentra alrededor de los dopantes, y una contribución más pequeña en los primeros vecinos que no están en la cadena As-Co-As-Co-As . El átomo de As que se encuentra entre las dos impurezas no presenta magnetización, y además la magnetización es simétrica con respecto al plano que se encuentra entre las dos impurezas y pasa por el centro de este átomo de As.

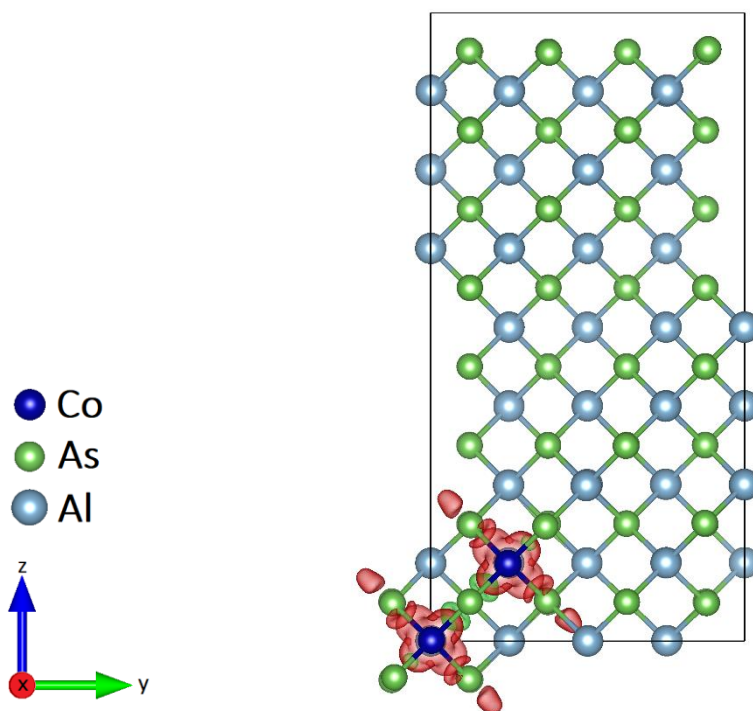


Figura 6.2 Densidad de carga de espín de la supercelda tipo zinc-blenda del semiconductor magnético diluido $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ con $x = 3.125\%$ en su configuración más estable.

Se calculó la densidad de estados total y parcial del AlAs dopado con Co para la configuración más estable con $x = 3.125\%$. En la Figura 6.3, se observa que el compuesto presenta un comportamiento *half-metallic* con un gap de 0.381 eV en la orientación de espín minoritario. Cerca del nivel de Fermi, la banda de valencia está gobernada principalmente por los estados 4p-As y 3d-Co. Por tanto, estos electrones serían los responsables de

las transiciones ópticas y la conductividad eléctrica en el material. Es evidente una considerable hibridación atómica entre los orbitales 3d del dopante y los estados 4p de sus cuatro vecinos As más próximos. Como resultado de esta hibridación, se produce una magnetización significativa en alrededor del dopante. Por lo tanto, este tipo de hibridación *p-d* podría establecer el carácter ferromagnético del compuesto $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ con $x = 3.125\%$. Los resultados obtenidos, son consistentes con previos estudios del AlAs dopado con Cr, donde encontraron que los estados 4p-As hibridizan con los estados 3d-Cr originando un comportamiento *half-metallic* [2].

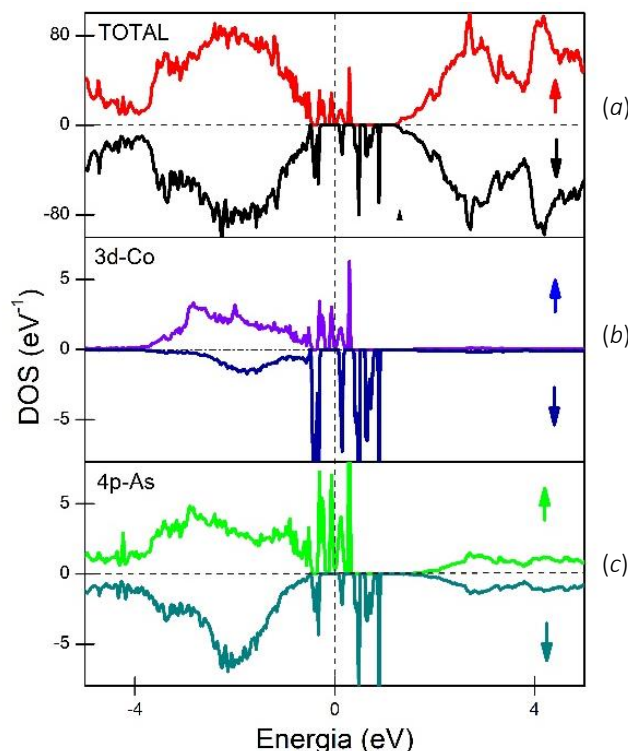


Figura 6.3 Densidad de estado total y parcial del $\text{Al}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ con $x = 3.125\%$, (a) Densidad de estado total, (b) Densidad de estado parcial de los orbitales 3d de un átomo de Co y (c) Densidad de estado parcial de los orbitales 4p de los cuatro As primeros vecinos.

6.2 Propiedades del Semiconductor Diluido $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ con $x = 6.25\%$

Co_n	$d_{\text{Co-Co}} (\text{\AA})$		$d_{\text{Co-As}} (\text{\AA})$		$E_r (\text{eV})$	$E_f (\text{eV})$	MT (μ_B)	M_{Co} (μ_B)	ΔE (meV)	EB
	In	out	in	out						
$\text{Co}_{0.1}$	4.05	3.96	2.48	2.37	0.00	4.66	4	1.58	25	FM
$\text{Co}_{0.2}$	5.73	5.73	2.48	2.37	0.26	4.93	4	1.65	41	FM
$\text{Co}_{0.3}$	7.02	7.02	2.48	2.37	0.16	4.82	4	1.65	124	FM
$\text{Co}_{0.4}$	8.10	8.10	2.48	2.38	0.11	4.77	4	1.65	69	FM
$\text{Co}_{0.5}$	9.92	9.92	2.48	2.37	0.19	4.85	4	1.67	168	FM

Tabla 6.2 Longitudes entre las dos impurezas de Co antes (in) y después (out) de la relajación atómica ($d_{\text{Co-Co}}$), longitudes de enlace promedio entre los átomos de As del tetraedro CoAs_4 y los dopantes de Co antes (in) y después (out) de la relajación atómica ($d_{\text{Co-As}}$), energías relativas (E_r), energías de formación (E_f), momento

magnético total por celda (MT) y momento magnético total por átomo de Co (M_{Co}), diferencia de energía total (ΔE) y el estado base (EB) para cada una de las configuraciones dopadas (Co_n) de $Al_{1-x}Co_xAs$ con $x = 6.25\%$.

De acuerdo con los resultados presentados en la **Tabla 6.2**, es posible predecir que al incrementar la concentración hasta un 6.25% de Co se mantiene el comportamiento FM del compuesto. Para esta concentración, Co_{0-1} es la configuración más estable, debido a que presenta la menor energía de formación. Las energías relativas no presentan una tendencia específica, y su valor máximo se encontró en Co_{0-2} , indicando que sería el arreglo menos probable.

La distancia entre impurezas antes y después de la relajación atómica disminuye en aproximadamente 2% para Co_{0-1} , mientras que para el resto de las configuraciones no se evidencia cambio significativo. Por otro lado, las distancias promedio entre los átomos de As y Co, disminuyen aproximadamente 4% para todas las configuraciones.

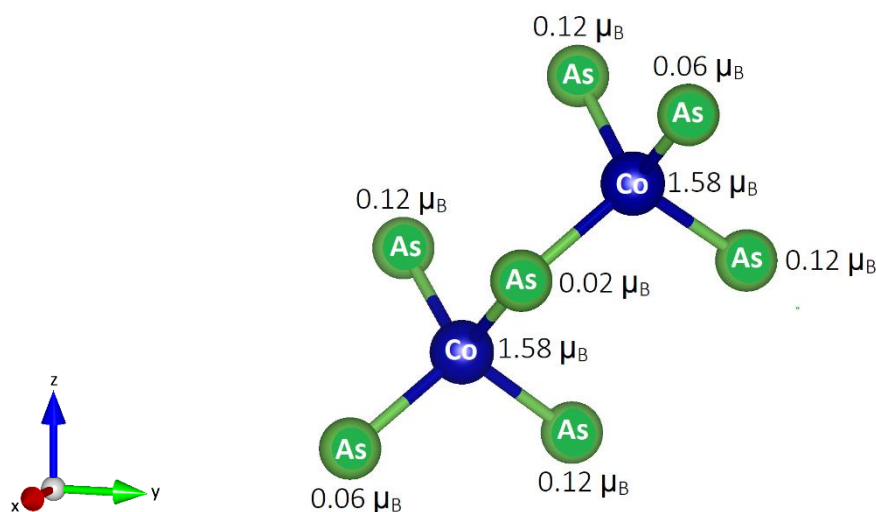


Figura 6.4 Esquema de los tetraedros $CoAs_4$ usados en los cálculos de este estudio, para la supercelda tipo zinc-blenda del semiconductor magnético diluido $Co_xAl_{1-x}As$ con $x = 6.25\%$ en su configuración más estable. Los valores corresponden a la magnetización de cada átomo.

En comparación con los resultados para la concentración 3.125%, se mantiene el momento magnético total en 4 μ_B por celda. La magnetización de los átomos de Co es muy similar para todas las configuraciones con un valor mínimo de 1.58 μ_B /átomo en la configuración más estable. En la Figura 6.4, se presenta la contribución de cada uno de los átomos de los tetraedros $CoAs_4$ a la magnetización del material en la configuración más estable. Se observa que el Co es responsable de 82% la magnetización del material, y los cuatro As más próximos al dopante se encargan del 16% de esta propiedad. En la Figura 6.5, se presenta la densidad de carga de espín para la configuración más estable. Nuevamente en esta concentración, la mayor contribución del momento magnético se encuentra alrededor de

los dopantes, y una contribución más pequeña en los primeros vecinos que no están en la cadena As-Co-As-Co-As. El átomo de As que se encuentra entre las dos impurezas presenta una magnetización insignificante, y se mantiene la magnetización simétrica con respecto al plano que se encuentra entre las dos impurezas pasando por el centro del átomo de As.

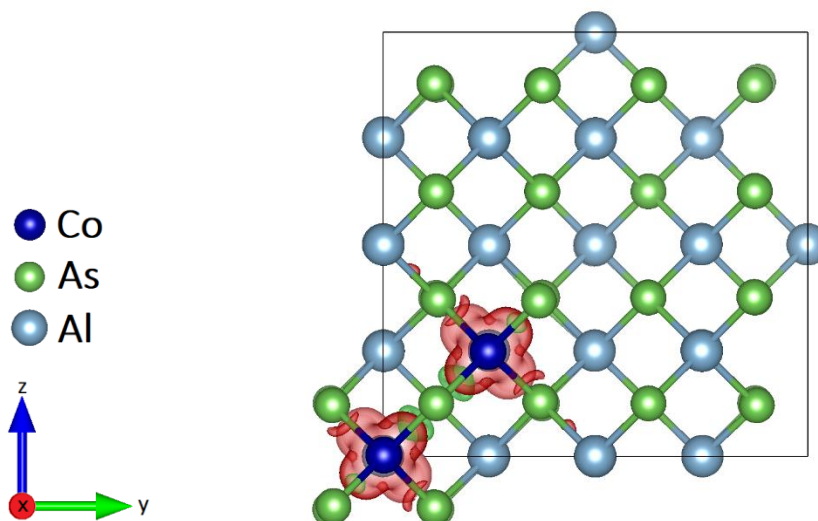


Figura 6.5 Densidad de espín de la supercelda tipo zinc-blenda del semiconductor magnético diluido $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ con $x = 6.25\%$ en su configuración más estable.

Se calculó la densidad de estados total y parcial del AlAs dopado con Co para la configuración más estable con $x = 6.25\%$. En la Figura 6.6, se observa un comportamiento metálico del compuesto en este nivel de dopaje, para ambas orientaciones de espín. Cerca del nivel de Fermi, la banda de valencia está gobernada principalmente por los orbitales 4p-As y 3d-Co, y serían los estados probables en la banda de conducción. Se evidencia una considerable hibridación atómica entre los orbitales 3d del dopante y 4p de sus cuatro vecinos As más próximos. Como resultados de esta hibridación se produce una magnetización relevante en el dopante. Por lo tanto, este tipo de hibridación *p-d* podría establecer el carácter ferromagnético del compuesto $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ con $x = 6.25\%$.

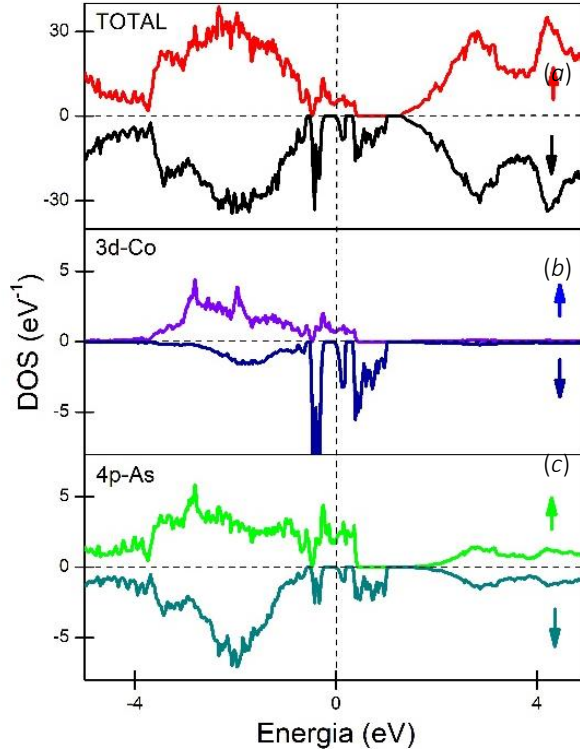


Figura 6.6 Densidades de estado total y parcial del $\text{Al}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ con $x = 6.25\%$, (a) Densidad de estado total, (b) Densidad de estado parcial de los orbitales 3d de un átomo de Co y (c) Densidad de estado parcial de los orbitales 4p de los cuatro As primeros vecinos.

6.3 Propiedades del Semiconductor Diluido $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ con $x = 12.5\%$

C_{0-n}	$d_{\text{Co-Co}} (\text{\AA})$		$d_{\text{Co-As}} (\text{\AA})$		E_r (eV)	E_f (eV)	MT (μ_B)	M_{Co} (μ_B)	ΔE (meV)	EB
	in	out	in	out						
C_{0-1}	4.05	4.03	2.48	2.33	0.00	4.32	0	1.13	-48	AFM
C_{0-2}	5.73	5.73	2.48	2.38	0.45	4.76	4.09	1.67	61	FM
C_{0-3}	7.02	7.02	2.48	2.36	0.45	4.77	4.00	1.63	133	FM
C_{0-4}	8.10	8.10	2.48	2.38	0.44	4.76	4.00	1.65	135	FM

Tabla 6.3 Longitudes entre las dos impurezas de Co antes (in) y después (out) de la relajación atómica ($d_{\text{Co-Co}}$), longitudes de enlace promedio entre los átomos de As del tetraedro CoAs_4 y los dopantes de Co antes (in) y después (out) de la relajación atómica ($d_{\text{Co-As}}$), energías relativas (E_r), energías de formación (E_{for}), momento magnético total por celda (MT) y momento magnético total por átomo de Co (M_{Co}), diferencia de energía total (ΔE) y el estado base (EB) para cada una de las configuraciones dopadas (C_{0-n}) de $\text{Al}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ con $x = 12.5\%$.

Al incrementar la concentración hasta un 12.5%, el compuesto cambia su comportamiento de FM a AFM, según los datos listados en la **Tabla 6.3**. Para la presente concentración la configuración más estable es la C_{0-1} , la cual presenta menor energía de formación en su estado AFM. Por otro lado, cabe notar que las demás configuraciones son energéticamente más estables en su estado FM. A estos niveles de dilución la posición de las impurezas se vuelve determinante para el comportamiento magnético del compuesto. Las elevadas

energías relativas de las configuraciones C_{0-2} , C_{0-3} y C_{0-4} confirman la máxima estabilidad del sistema en C_{0-1} .

Las distancias entre impurezas antes y después de la relajación atómica no sufren ningún cambio significativo. Por otro lado, las distancias entre los átomos de As y Co disminuyeron en promedio un 5% para todas las configuraciones.

Debido a que C_{0-1} corresponde a la configuración más estable con un comportamiento AFM, se puede predecir que los dipolos magnéticos de los átomos de Co se alinean por sí mismos en direcciones opuestas con un valor de aproximadamente $1.13 \mu_B/\text{átomo}$. Por lo tanto, el momento magnético total para C_{0-1} es $0 \mu_B$ en el material. En la Figura 6.7, se observa que el momento magnético del Co aporta casi la totalidad de la magnetización (91%), mientras que los cuatro As primeros vecinos aportan el 9% restante. Es posible apreciar que la magnetización de los átomos de Co es más alta en los estados FM que en los AFM. Además, la diferencia de energía total entre los estados FM y AFM es significativa para todas las configuraciones con una diferencia mínima de 48 meV en C_{0-1} .

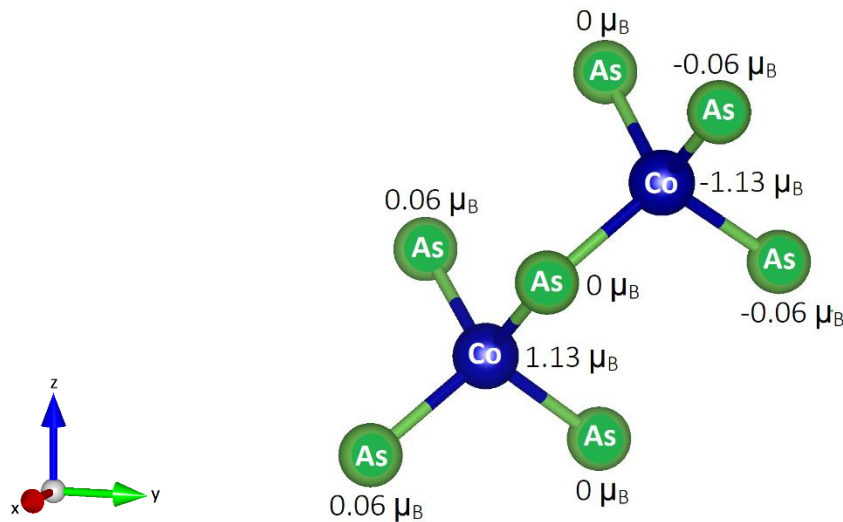


Figura 6.7 Esquema de los tetraedros CoAs₄ usados en los cálculos de este estudio para la supercelda tipo zinc-blenda del semiconductor magnético diluido $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ con $x = 12.5\%$ en su configuración más estable. Los valores corresponden a la magnetización de cada átomo.

Se calculó la densidad del estados total y parcial del AlAs dopado con Co para la configuración más estable con $x = 12.5\%$. En la Figura 6.8, se observa que el compuesto presenta un comportamiento metálico. Cerca del nivel de Fermi, la banda de valencia está ocupada principalmente por los electrones 4p-As y 3d-Co, y probablemente ocuparían estados en la banda de conducción. En este caso, no se observa hibridación p-d, característica de un comportamiento FM.

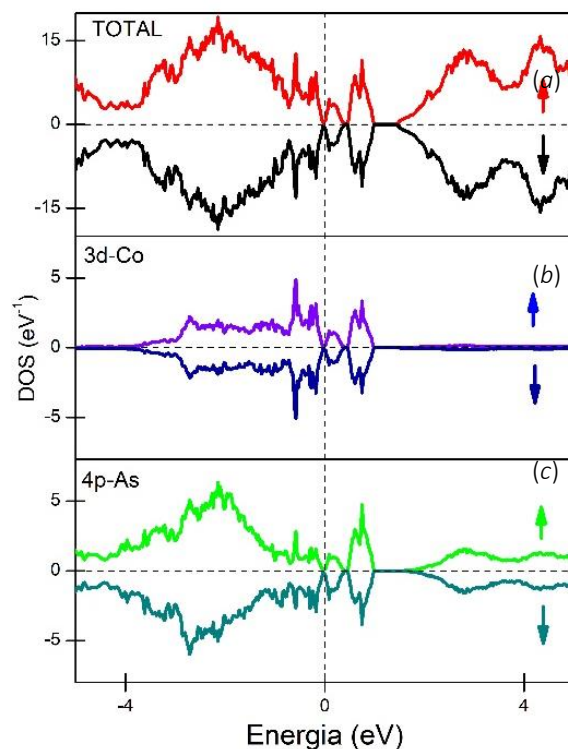


Figura 6.8 Densidades de estado total y parcial del $\text{Al}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ con $x = 12.5\%$, (a) Densidad de estado total, (b) Densidad de estado parcial de los orbitales 3d de un átomo de Co y (c) Densidad de estado parcial de los orbitales 4p de los cuatro As primeros vecinos.

6.4 Propiedades del Semiconductor Diluido $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ con $x = 25\%$

$\text{Co}_0\text{-n}$	$d_{\text{Co-Co}} (\text{\AA})$		$d_{\text{Co-As}} (\text{\AA})$		E_r (eV)	E_f (eV)	MT (μ_B)	M_{Co} (μ_B)	ΔE (meV)	EB
	in	out	in	Out						
$\text{Co}_0\text{-1}$	4.05	4.05	2.48	2.34	0.00	3.98	0	1.07	-26	AFM
$\text{Co}_0\text{-2}$	5.73	5.73	2.48	2.38	0.63	4.61	0	1.55	-104	AFM
$\text{Co}_0\text{-3}$	7.02	7.02	2.48	2.37	0.68	4.67	4.05	1.67	31	FM

Tabla 6.4 Longitudes entre las 2 impurezas de Co antes (in) y después (out) de la relajación atómica ($d_{\text{Co-Co}}$), longitudes de enlace promedio entre los átomos de As del tetraedro CoAs_4 y los dopantes de Co antes (in) y después (out) de la relajación atómica ($d_{\text{Co-As}}$), energías relativas (E_r), energías de formación (E_f), momento magnético total por celda (MT) y momento magnético total por átomo de Co (M_{Co}), diferencia de energía total (ΔE) y el estado base (EB) para cada una de las configuraciones dopadas ($\text{Co}_0\text{-n}$) de $\text{Al}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ con $x = 25\%$.

Según los resultados presentados en las **Tablas 6.3** y **6.4**, se puede predecir que en un rango de concentración de 12.5% a 25%, el compuesto exhibe un estado AFM. La configuración más estable corresponde a la $\text{Co}_0\text{-1}$, que es energéticamente más favorable en su estado AFM. Para este nivel de dopaje, a medida que se incrementa la distancia entre impurezas el comportamiento magnético cambia: para $\text{Co}_0\text{-2}$ el comportamiento sigue siendo AFM, pero para $\text{Co}_0\text{-3}$ el compuesto prefiere un estado FM. Asimismo, se observa que la

energía relativa incrementa consistentemente con la distancia entre impurezas, lo cual significa que las configuraciones C_{0-2} y C_{0-3} son menos favorables.

Las distancias entre impurezas antes y después de la relajación atómica no sufren ningún cambio. Sin embargo, las distancias entre los átomos de As y Co disminuyen en promedio un 5% para todas las configuraciones.

Se puede observar que para este nivel de dopaje la magnetización de los átomos de Co se incrementa con la distancia entre impurezas. En la configuración más estable C_{0-1} , los dipolos magnéticos de los átomos de Co se alinean por si mismos en direcciones opuestas con un valor de aproximadamente $1.07 \mu_B$ /átomo causando que la magnetización neta en la celda sea $0 \mu_B$. Como puede apreciarse en la Figura 6.7, el momento magnético del Co aporta la totalidad de la magnetización del material. Por último, la diferencia de energía total entre los estados FM y AFM es significativa para todas las configuraciones con una diferencia mínima de 26 meV en C_{0-1} .

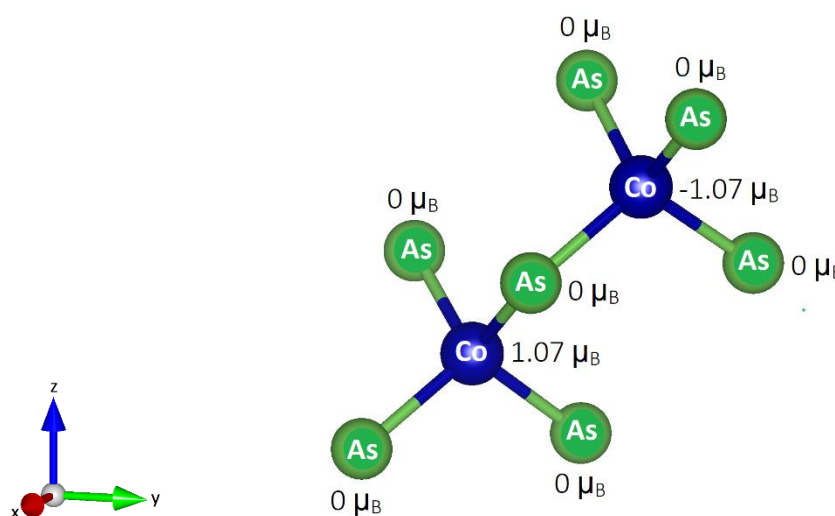


Figura 6.9 Esquema de los tetraedros $CoAs_4$ usados en los cálculos de este estudio para la supercelda tipo zinc-blenda del semiconductor magnético diluido $Co_xAl_{1-x}As$ con $x = 25\%$ en su configuración más estable. Los valores corresponden a la magnetización de cada átomo.

Se calculó la densidad del estados total y parcial del $AlAs$ dopado con Co para la configuración más estable con $x = 25\%$. En la Figura 6.8, se observa que el compuesto presenta un comportamiento metálico en ambas orientaciones de espín. Cerca del nivel de Fermi, la banda de valencia está ocupada principalmente por los estados $4p-As$ y $3d-Co$, y también ocuparían la banda de conducción. No se presenta la hibridación $p-d$ que caracteriza al estado FM.

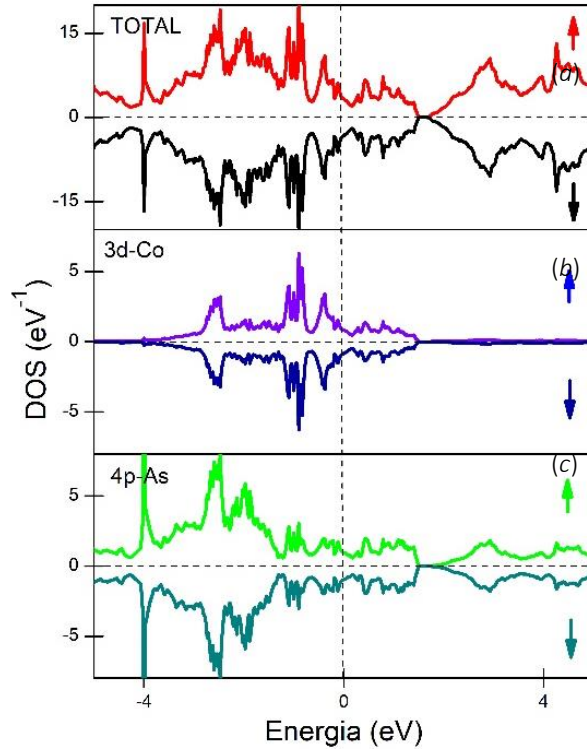


Figura 6.10 Densidades de estado total y parcial del $\text{Al}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ con $x = 25\%$, (a) Densidad de estado total, (b) Densidad de estado parcial de los orbitales 3d de un átomo de Co y (c) Densidad de estado parcial de los orbitales 4p de los cuatro As primeros vecinos.

6.5 Corrección de Hubbard

Para las estructuras más estables en cada concentración se ha recalculado la densidad de estados (DOS) utilizando el esquema GGA+U, con el fin de corregir las deficiencias presentadas por los potenciales GGA en sistemas fuertemente correlacionados.

Para realizar esta corrección se utiliza el Hamiltoniano de Hubbard para describir los estados electrónicos de los orbitales d del Co, mientras que el resto se calcula con la aproximación estándar GGA. El Hamiltoniano de Hubbard introduce un término efectivo de repulsión de Coulomb en sitio denominado parámetro de Hubbard U . En la presente investigación, se ha utilizado un $U_{\text{eff}} = 2.881$ eV para el Co, el cual hemos calculado utilizando el método de respuesta lineal [3] implementado en el código QUANTUM ESPRESSO [4], y usando pseudopotenciales PAW. El valor de U obtenido por el método de respuesta lineal está en concordancia con el $U_{\text{eff}} = 3$ eV reportado en otras investigaciones para el Co en el volumen y en otras estructuras [5],[6]. Además, se usó el método simplificado propuesto por Dudarev *et al.*, que implica negar la no-esfericidad de las interacciones electrónicas y los efectos de intercambio entre los electrones de spin paralelo y anti-paralelo [7].

En la **Tabla 6.5**, se presentan los resultados utilizando la corrección de Hubbard para las estructuras más estables con concentraciones 6.25%, 12.5% y 25%. Se observa que el compuesto presenta un comportamiento ferromagnético para todas las concentraciones estudiadas. Además, el $\text{Al}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ mantiene un comportamiento *half-metallic* hasta la concentración 6.25%. Para concentraciones superiores (12.5% y 25%) presenta un comportamiento metálico. Se evidencia que el parámetro de Hubbard corrige el comportamiento magnético del material. Además, se observa que el momento magnético total del material se mantiene constante, y es el mismo valor calculado con GGA. El momento magnético de los átomos de Co es más grande que el obtenido con GGA.

x	C _{0-n}	Estado	MT (μ_B)	M _{Co} (μ_B)	ΔE (meV)	Comportamiento	gap (eV)
3.125%	C ₀₋₁	FM	4	2.31	191	<i>half-metallic</i>	0.51
6.25%	C ₀₋₁	FM	4	2.28	201	<i>half-metallic</i>	0.31
12.5%	C ₀₋₁	FM	4	2.26	235	metálico	0
25%	C ₀₋₁	FM	4	2.26	276	metálico	0

Tabla 6.5 Momento magnético total por celda (MT), momento magnético por átomo de Co (M_{Co}), diferencia de energía total ($\Delta E = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$), comportamiento y brecha de energía prohibida (*gap*) para las configuraciones más estables (C₀₋₁) de $\text{Al}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ con $x = 3.125\%$, 6.25% , $x = 12.5\%$ y $x = 25\%$ en estado FM y AFM.

En la **Figura 6.11**, se muestran las distancias promedio entre los átomos de Co y los cuatro As más próximos. Se observa que con la corrección de Hubbard la distancia siempre es mayor y tiende a estabilizarse en 2.45 Å. Esto tiene sentido, ya que la corrección de Hubbard induce un potencial de coulomb repulsivo en los electrones 3d-Co haciendo que la distancia entre los átomos de Co y As sea mayor.

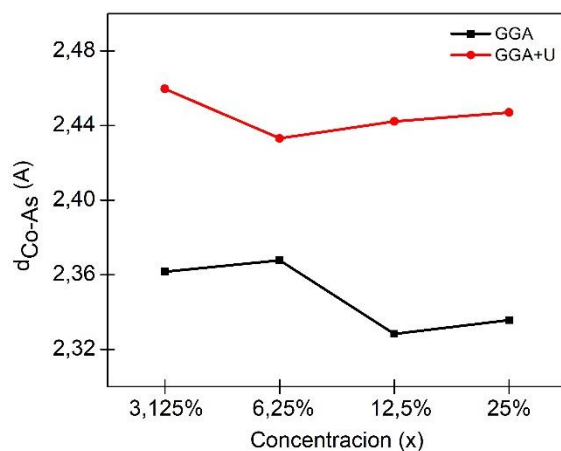


Figura 6.11 Comparación de las longitudes de enlace promedio entre los átomos de As del tetraedro CoAs_4 y los dopantes de Co después de la relajación atómica ($d_{\text{Co-As}}$) con GGA y GGA+U

A continuación, se presenta la densidad de estados para el compuesto en el nivel de dilución 6.25% usando la corrección de Hubbard, y se compara con el cálculo estándar GGA. Es notable el impacto de la corrección de Hubbard en la estructura electrónica: en la orientación de espín minoritario con GGA el compuesto es metálico, mientras que con

GGA+U exhibe un carácter semiconductor. Por tanto, el compuesto pasa de un comportamiento metálico a otro *half-metalic* cuando se introduce la corrección de Hubbard. Los estados por encima del nivel de Fermi se corren hacia la derecha manteniendo el mismo comportamiento de hibridación p-d obtenida con GGA. Esto se debe a que la corrección de Hubbard introduce un potencial de coulomb repulsivo en los electrones 3d-Co, haciendo que los electrones de valencia requieren más energía para saltar a la banda de conducción. Este mayor salto energético se representa con una mayor brecha de energía prohibida en la densidad de estados, como se muestra en la Figura 6.12b.

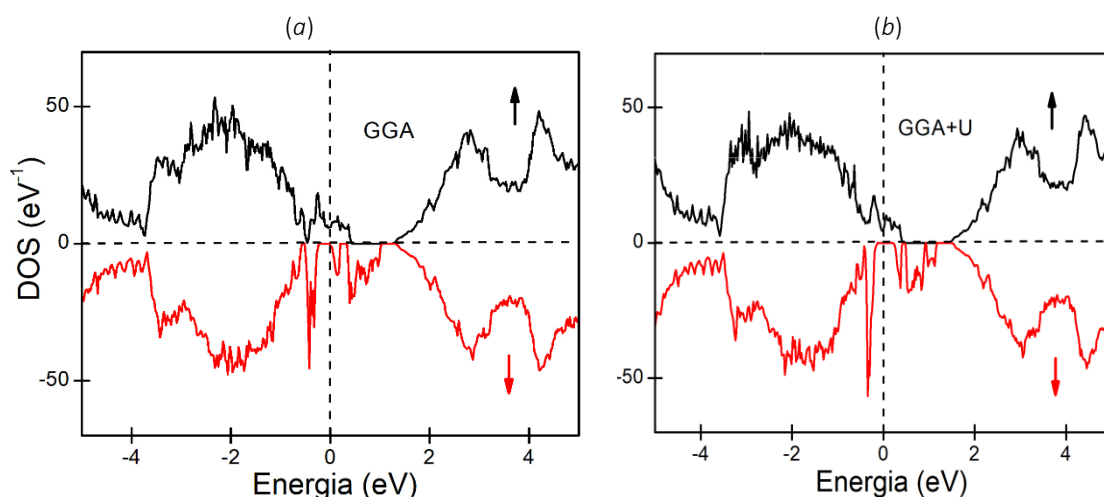


Figura 6.12 Densidades de estado total para el $\text{Al}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ ($x = 6.25\%$). (a) Densidad de estados total obtenida con GGA, (b) Densidad de estados total obtenida con la corrección de Hubbard en el esquema GGA+U.

6.6 Cambios Estructurales del Semiconductor Diluido $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$

Para las configuraciones más estables en cada concentración, se relajaron las posiciones atómicas, volumen de la celda y forma de la celda con el fin de averiguar el efecto de las impurezas sobre los parámetros de red de la estructura cristalina.

x	Tamaño supercelda	C _{0-n}	Esta do	Sistema		Geometría de la celda						Volumen (Å ³)
				in	out	a ₁ (Å)	a ₂ (Å)	a ₃ (Å)	α ₁	α ₂	α ₃	
3.125%	2a x 2a x 4a	C ₀₋₁	FM	T	M	5.71	5.72	5.72	90.0°	90.0°	90.2°	2988.85
6.25%	2a x 2a x 2a	C ₀₋₁	FM	C	M	5.70	5.71	5.71	90.0°	90.0°	90.2°	1486.71
12.5%	1a x 2a x 2a	C ₀₋₁	FM	T	O	5.71	5.73	5.57	90.0°	90.0°	90.0°	729.26
25%	1a x 1a x 2a	C ₀₋₁	FM	T	T	5.72	5.72	5.39	90.0°	90.0°	90.0°	352.87

Tabla 6.6 Cambios estructurales para las configuraciones más estables (C₀₋₁) de $\text{Al}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$. Sistema cristalino antes (in) y después (out) de la relajación atómica con la convención: C (cúbico), T (tetragonal), M (monoclínico) y O (ortorrómbico). Descripción de la geometría de la celda después de la relajación atómica descrita por las constantes de red (a_1 , a_2 , a_3) y los ángulos entre vectores de red (α_1 , α_2 , α_3), y volumen de la superceldas.

Se puede observar en la **Tabla 6.6**, que la impureza afecta la estructura cristalina del compuesto, principalmente a bajas concentraciones. Como se mencionó en el Capítulo 4,

todas las superceldas fueron construidas a partir de la constante de red de equilibrio del AlAs puro en su estructura zinc-blenda (5.73 Å). Se observa que con una concentración de 3.125% de Co, el cristal disminuye ligeramente todas sus constantes de red, y cambia de una estructura tetragonal a una monoclinica. Sin embargo, se observa en la Figura 6.13 que el sistema cambia levemente manteniendo sus ángulos muy cercanos a 90°.

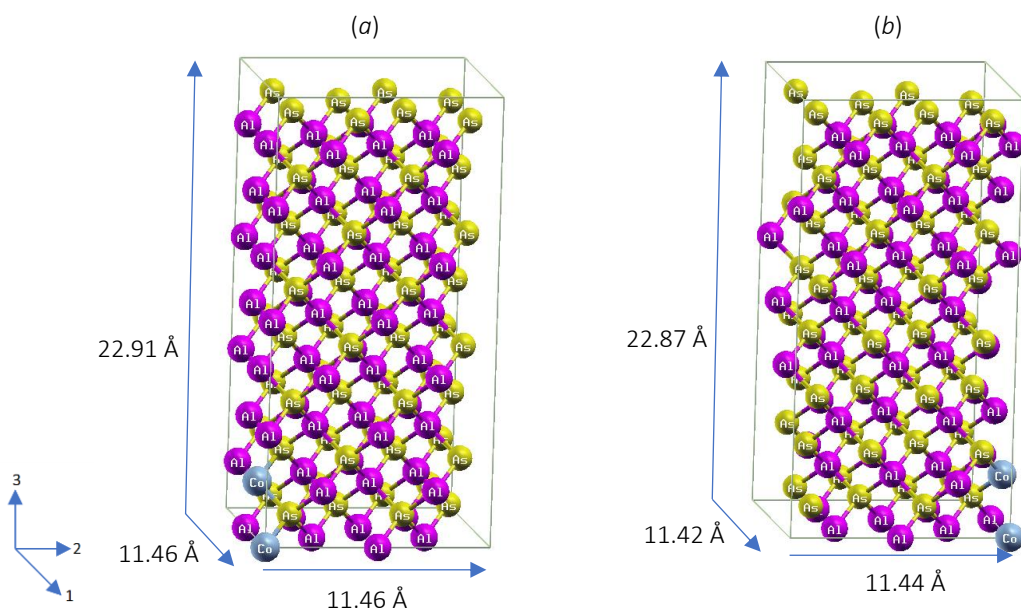


Figura 6.13 Estructura cristalina de la configuración más estable (C_{0-1}) de $Al_{1-x}Co_xAs$ con $x = 3.125\%$. (a) Estructura sin relajar (b) Estructura después de las relajaciones: atómica, tamaño y forma de la celda.

Para una concentración de 6.25% se observa un comportamiento similar al anterior. El sistema pasa de una estructura cubica a una monoclinica donde dos de sus constantes de red son iguales. En la Figura 6.14, la geometría de la celda no cambia significativamente dado que los ángulos están muy cercanos a 90°.

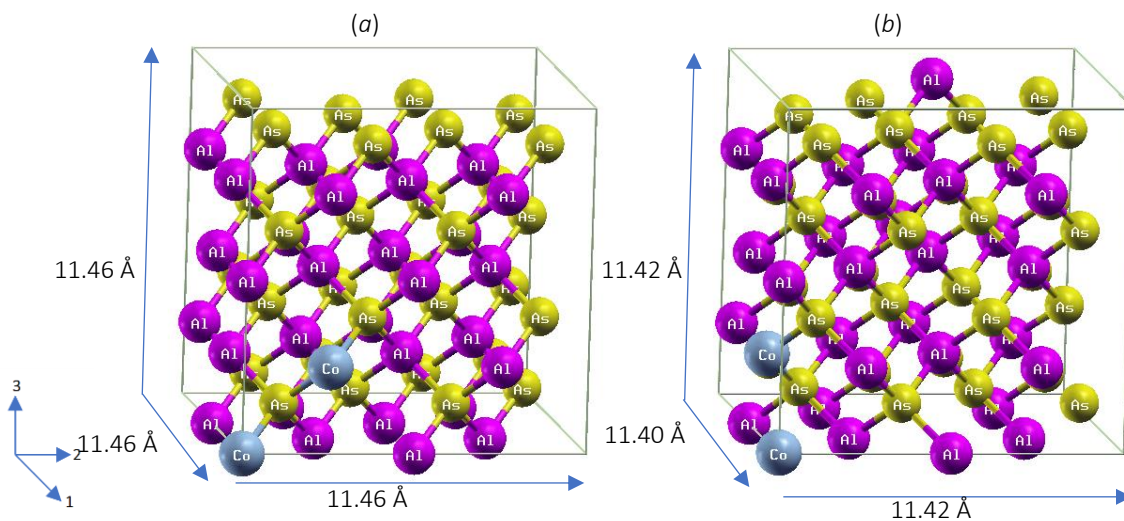


Figura 6.14 Estructura cristalina de la configuración más estable (C_{0-1}) de $Al_{1-x}Co_xAs$ con $x = 6.25\%$. (a) Estructura sin relajar, (b) Estructura después de las relajaciones: atómica, tamaño y forma de la celda. Con la concentración 12.5% de Co, el sistema es ortorrómbico con los tres ángulos iguales a 90° y las tres constantes de red diferentes, pero con valores muy cercanos (Figura 6.15). Finalmente, a una concentración de 25%, el sistema conserva su estructura tetragonal inicial con una disminución de las constantes de red, las cuales son iguales en los ejes x y y, y más pequeña en el eje z (Figura 6.16). Se observa en todos los casos, que el defecto modifica el ambiente químico del sistema, cambiando incluso la simetría a largo alcance.

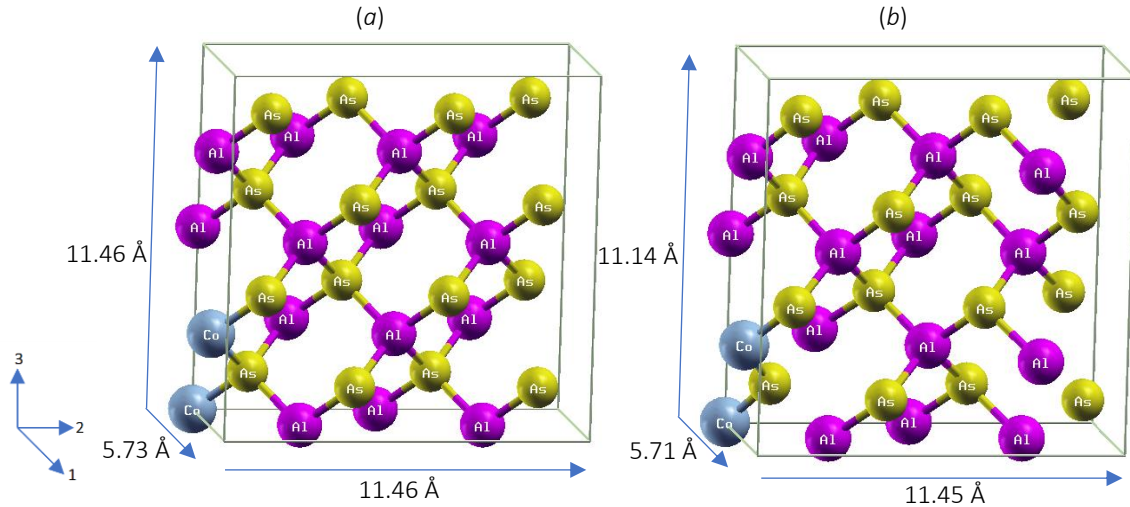


Figura 6.15 Estructura cristalina de la configuración más estable (C_{0-1}) de $Al_{1-x}Co_xAs$ con $x = 12.5\%$. (a) Estructura sin relajar (b) Estructura después de la relajaciones: atómica, tamaño y forma de la celda.

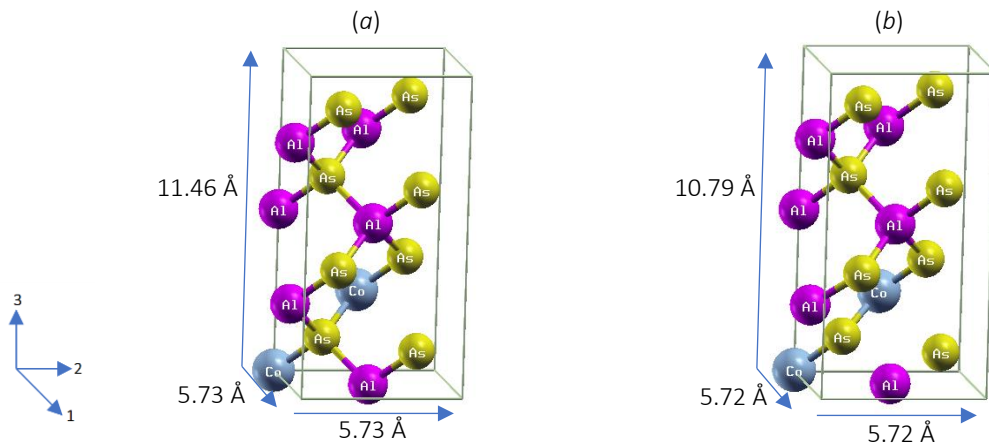


Figura 6.16 Estructura cristalina de la configuración más estable (C_{0-1}) de $Al_{1-x}Co_xAs$ para $x = 25\%$. (a) Estructura sin relajar, (b) Estructura después de las relajaciones: atómica, tamaño y forma de la celda.

En la Figura 6.17, se observa variación del volumen de la celda en función de la concentración de Co. Se realizó un ajuste lineal de los datos y se obtuvo la ecuación que describe el cambio de volumen del sistema, resultando un ajuste lineal casi perfecto, indicado con el valor R^2 cercano a 1. Si se considera que el AlAs puro tiene un volumen

unitario, entonces el volumen del compuesto $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ puede hallarse como $V(x) = 1.003 - 0.2576x$ hasta una concentración máxima de 25%. Para las concentraciones más bajas (3.125% y 6.25%) no hay una reducción significativa en el volumen de la celda: 0.6% y 1.1%, respectivamente. Sin embargo, para las concentraciones más grandes, 12.5% y 25%, se observa una mayor disminución de 3.0% y 6.1%, respectivamente. En general la estructura cristalina se contrae linealmente al aumentar la concentración de Co. La disminución del volumen obedece a que el radio iónico del Co es mayor que el del Al, y por lo tanto la distancia entre los átomos de Co-As es un 7% menor que la distancia Al-As. La menor distancia de los átomos Co-As causa una contracción del volumen de la celda, que será mayor al aumentar la concentración de Co.

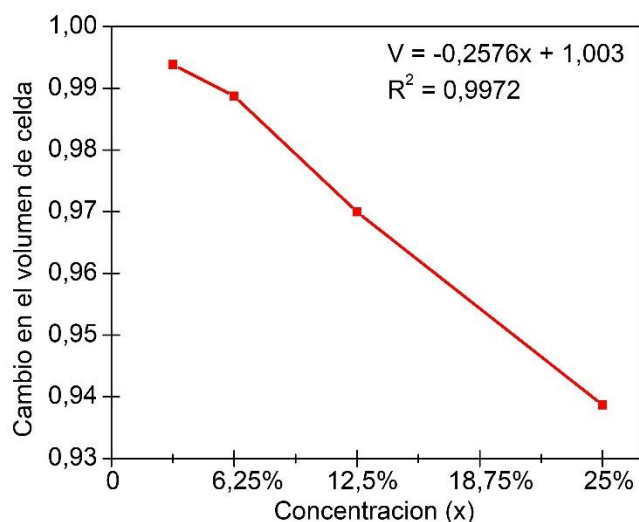


Figura 6.17 Volumen de equilibrio de celdas de tamaño $2a \times 2a \times 4a$ para los compuestos $\text{Al}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ a diferentes concentraciones.

Se ha observado que, en el dopaje de AlAs con Co, las impurezas de Co prefieren una interacción de corto alcance. Además, el $\text{Al}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ es un material prometedor para futuras aplicaciones en espintrónica ya que tiene un comportamiento FM y *half-metalic* hasta una concentración de 6.25%. De acuerdo con el valor de la brecha prohibida de energía obtenida en el presente estudio, el compuesto se podría utilizar en aplicaciones espintrónicas en el rango infrarrojo medio (MWIR).

REFERENCIAS

- [1] K. Sato, P. H. Dederichs, and H. Katayama-Yoshida, "First-principles study on the ferromagnetism and curie temperature of Mn-doped AlX and InX (X = N, P, As, and Sb)," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 76, no. 2, pp. 1–12, 2007.
- [2] Y. H. Zhao, G. P. Zhao, Y. Liu, and B. G. Liu, "Structural stability and half-metallicity of the zinc-blende phase of $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{As}$: Density-functional study," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 80, no. 22, pp. 1–8, 2009.
- [3] M. Cococcioni and S. de Gironcoli, "A linear response approach to the calculation of

- the effective interaction parameters in the LDA+U method," *Phys. Rev. B*, pp. 1–16, 2004.
- [4] P. Giannozzi *et al.*, "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 39, p. 395502, 2009.
 - [5] J. Zhang, K. L. Yao, Z. L. Liu, and G. Y. Gao, "First principles calculations of Co-doped zinc-blende ZnO magnetic semiconductor," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 405, no. 6, pp. 1447–1451, 2010.
 - [6] V. A. de la Peña O'Shea, I. de P. R. Moreira, A. Roldán, and F. Illas, "Electronic and magnetic structure of bulk cobalt: The α , β , and ϵ -phases from density functional theory calculations," *J. Chem. Phys.*, vol. 133, no. 2, p. 024701, 2010.
 - [7] S. Dudarev and G. Botton, "Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 57, no. 3, pp. 1505–1509, 1998.

7. AlAs dopado con Níquel

Se realizaron los dopajes con Ni en las diferentes concentraciones para cada una de las configuraciones C_{0-n} , y se evaluaron los estados NM, FM y AFM en cada caso. Se relajaron las posiciones atómicas manteniendo constante el volumen de las celdas, se calcularon las energías totales de cada sistema, y se determinaron las energías de formación en cada caso.

7.1 Propiedades del Semiconductor Diluido $Ni_xAl_{1-x}As$ con $x = 3.125\%$

En las **Tablas 7.1–7.4**, se presentan los resultados para cada una de las concentraciones en estudio. En ellas se muestran las distancias entre las dos impurezas de Ni y las longitudes de enlace promedio entre los átomos de As del tetraedro $NiAs_4$ y los dopantes de Ni, antes y después de la relajación atómica. Se muestran las energías relativas entre la energía total del sistema C_{0-n} y la energía de la configuración más estable. De igual forma se tabulan las energías de formación, el momento magnético total y el momento magnético por átomo de Ni. El momento magnético por átomo se calculó con el método de momento magnético de Bader implementado en el VASP. Se presenta la diferencia de energía entre los estados FM y AFM ($\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$) para una misma configuración, donde valores positivos de ΔE indican que el estado base (EB) es FM.

C_{0-n}	$d_{Ni-Ni} (\text{\AA})$		$d_{Ni-As} (\text{\AA})$		$E_r (eV)$	$E_f (eV)$	MT (μ_B)	M_{Ni} (μ_B)	ΔE (meV)	EB
	in	out	in	out						
C_{0-1}	4.05	3.98	2.48	2.36	0.00	4.14	0	0.86	-128	AFM
C_{0-2}	7.02	7.03	2.48	2.37	0.32	4.46	0	1.14	-150	AFM
C_{0-3}	9.92	9.93	2.48	2.38	0.38	4.51	0	1.19	-96	AFM
C_{0-4}	11.46	11.46	2.48	2.38	0.39	4.53	0	1.20	-75	AFM
C_{0-5}	14.03	14.03	2.48	2.38	0.41	4.55	0	1.22	-32	AFM

Tabla 7.1 Distancia entre las dos impurezas de Ni antes (in) y después (out) de la relajación atómica (d_{Ni-Ni}), longitudes de enlace promedio entre los átomos de As del tetraedro $NiAs_4$ y los dopantes de Ni antes (in) y después (out) de la relajación atómica (d_{Ni-As}), energías relativas (E_r), energías de formación (E_f), momento magnético total por celda (MT) y momento magnético promedio por átomo de Ni (M_{Ni}), diferencia de energía total ($\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$) y el estado base (EB) para cada una de las configuraciones dopadas (C_{0-n}) de $Al_{1-x}Ni_xAs$ con $x = 3.125\%$.

En la **Tabla 7.1**, se observa que para una concentración de 3.125% el compuesto presenta un estado AFM. La configuración más estable energéticamente es la C_{0-1} , debido a que presenta la menor energía de formación. Las energías relativas revelan que el sistema prefiere una interacción a corto alcance entre las impurezas.

Para C_{0-1} se observa que la distancia entre impurezas después de la relajación atómica disminuye en aproximadamente 2%, con respecto al valor antes de la relajación. Para el resto de las configuraciones no se aprecia cambio significativo. Con respecto a las distancias promedio entre los átomos de As del tetraedro $NiAs_4$ y los dopantes de Ni, estas siempre disminuyen aproximadamente en un 4% con respecto a los valores de entrada.

El compuesto presenta un comportamiento antiferromagnético, donde los dipolos magnéticos de los átomos de Ni se alinean por si mismos en direcciones opuestas con un valor de aproximadamente $0.86 \mu_B/\text{átomo}$ en C_{0-1} . Por lo tanto, el momento magnético total del compuesto es nulo, independiente de la ubicación de los átomos de Ni.

Estudios similares, reportaron un interacción antiferromagnética al dopar ZnO con Ni, debido a la cercanía de los átomos de Ni [1]. Si el Al^{+3} es reemplazado por un Ni, el cual tiene 2 electrones 4s y 8 electrones 3d en su capa más externa, se esperaría que 3 de estos electrones sean atraídos hacia el As^{-3} . De acuerdo con la ley de Hunt, se predice un momento magnético de máximo $3 \mu_B$ por átomo de Ni. Se observa en la **Tabla 7.1**, que la magnetización tiende a aumentar con la distancia entre impurezas hasta alcanzar un valor máximo de aproximadamente $1.22 \mu_B$ por átomo de Ni, lo cual es coherente con el análisis previo. Además, es posible apreciar que la diferencia entre los estados FM y AFM es significativa para todas las configuraciones, con una diferencia máxima de 128 meV en la configuración más estable C_{0-1} .

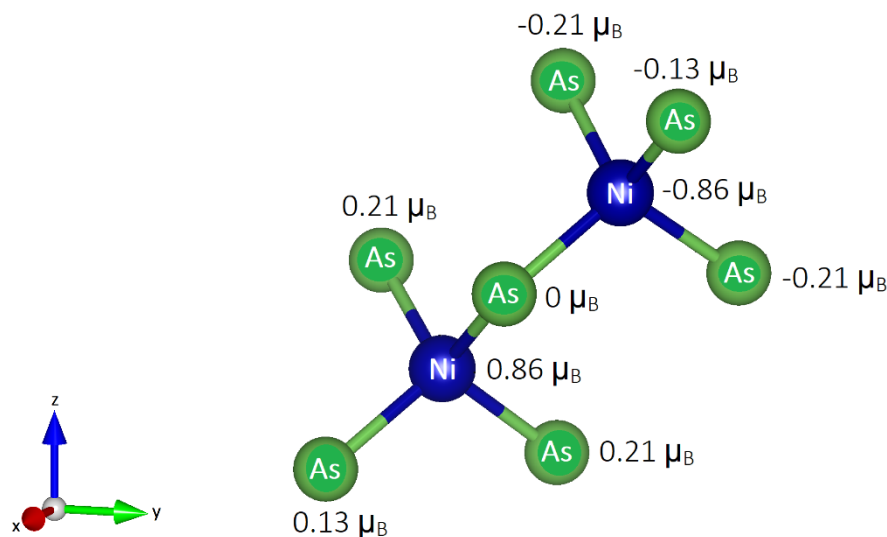


Figura 7.1 Esquema de los tetraedros NiAs4 usados en los cálculos de este estudio, para la supercelda tipo zinc-blenda del semiconductor magnético diluido $Ni_xAl_{1-x}As$ con $x = 3.125\%$, en su configuración más estable. Los valores corresponden a la magnetización de cada átomo.

Se observó que el momento magnético del AlAs dopado con Ni es una consecuencia directa de la presencia de Ni en su estructura, aportando casi la totalidad de la magnetización del compuesto. En la **Figura 7.1**, se presenta la contribución de cada uno de los átomos de los tetraedros NiAs4 a la magnetización del material en la configuración más estable. Se observa que el Ni aporta el 57% de la magnetización, mientras que los As, primeros vecinos del Ni, son responsables del 36%. Se puede observar que la mayor contribución del momento magnético se encuentra alrededor de los dopantes, y una contribución más pequeña en los primeros vecinos que no están en la cadena As-Ni-As-Ni-As. El átomo de As que se encuentra entre las dos impurezas no presenta magnetización, y además la

magnetización es simétrica y antiparalela con respecto al plano que se encuentra entre las dos impurezas y pasa por el centro de este átomo de As.

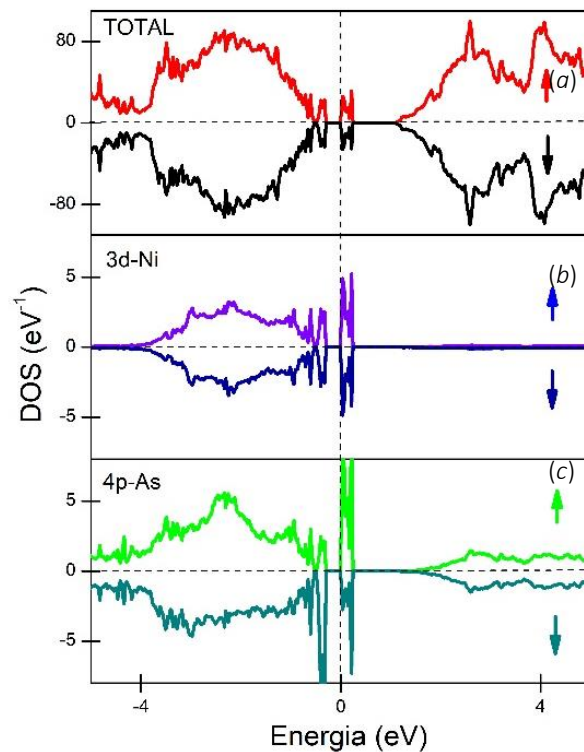


Figura 7.2 Densidades de estado total y parcial del $\text{Al}_{1-x}\text{Ni}_x\text{As}$ con $x = 3.125\%$, (a) Densidad de estado total, (b) Densidad de estado parcial de los orbitales 3d de un átomo de Ni y (c) Densidad de estado parcial de los orbitales 4p de los cuatro As primeros vecinos al Ni.

Se calculó la densidad de estados total y parcial del AlAs dopado con Ni para la configuración más estable con $x = 3.125\%$. En la **Figura 7.2**, se observa que el compuesto presenta un comportamiento *semiconductor* con un gap de 0.27 eV. Cerca del nivel de Fermi, la banda de valencia está gobernada principalmente por los estados 4p-As y 3d-Ni. Por tanto, estos electrones serían los responsables de las transiciones ópticas y la conductividad eléctrica en el material. En este caso, no se observa hibridación p-d, característica de un comportamiento FM.

7.2 Propiedades del Semiconductor Diluido $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ con $x = 6.25\%$

C_{0-n}	$d_{\text{Ni-Ni}} (\text{\AA})$		$d_{\text{Ni-As}} (\text{\AA})$		$E_r (eV)$	$E_f (eV)$	MT (μ_B)	M_{Ni} (μ_B)	ΔE (meV)	EB
	in	out	in	out						
C_{0-1}	4.05	3.99	2.48	2.36	0.00	4.18	0	0.88	-102	AFM
C_{0-2}	5.73	5.73	2.48	2.38	0.40	4.59	0	1.22	-41	AFM
C_{0-3}	7.02	7.04	2.48	2.38	0.31	4.49	0	1.14	-145	AFM
C_{0-4}	8.10	8.10	2.48	2.38	0.16	4.34	0	1.04	-128	AFM
C_{0-5}	9.92	9.92	2.48	2.38	0.34	4.52	0	1.17	-143	AFM

Tabla 7.2 Distancia entre las dos impurezas de Ni antes (in) y después (out) de la relajación atómica ($d_{\text{Ni-Ni}}$), longitudes de enlace promedio entre los átomos de As del tetraedro NiAs_4 y los dopantes de Ni antes (in) y después (out) de la relajación atómica ($d_{\text{Ni-As}}$), energías relativas (E_r), energías de formación (E_f), momento magnético total por celda (MT) y momento magnético promedio por átomo de Ni (M_{Ni}), diferencia de energía total ($\Delta E = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$) y el estado base (EB) para cada una de las configuraciones dopadas (C_{0-n}) de $\text{Al}_{1-x}\text{Ni}_x\text{As}$ con $x = 6.25\%$.

De acuerdo con los resultados presentados en la **Tabla 7.2**, es posible predecir que al incrementar la concentración hasta un 6.25% de Ni se mantiene el comportamiento AFM del compuesto. Para esta concentración, C_{0-1} es la configuración más estable, debido a que presenta la menor energía de formación. Las energías relativas no presentan una tendencia específica, y su valor máximo se encontró en C_{0-2} , indicando que sería el arreglo menos probable.

La distancia entre impurezas antes y después de la relajación atómica disminuye en aproximadamente 1% para C_{0-1} , mientras que para el resto de las configuraciones no se evidencia cambio significativo. Por otro lado, las distancias promedio entre los átomos de As y Ni, disminuyen aproximadamente 4% para todas las configuraciones.

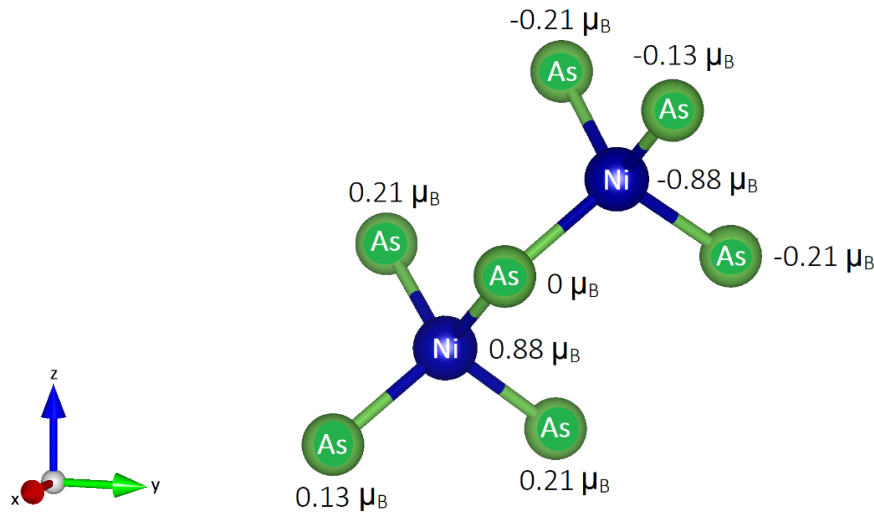


Figura 7.3 Esquema de los tetraedros NiAs_4 usados en los cálculos de este estudio para la supercelda tipo zinc-blenda del semiconductor magnético diluido $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ con $x = 6.25\%$, en su configuración más estable. Los valores corresponden a la magnetización de cada átomo.

En comparación con los resultados para la concentración 3.125%, la magnetización de los átomos de Ni es muy similar con un valor de $0.88 \mu_B/\text{átomo}$ en la configuración más estable.

En la **Figura 7.3**, se presenta la contribución de cada uno de los átomos de los tetraedros NiAs_4 a la magnetización del material en la configuración más estable. Se observa que el Ni es responsable del 58% la magnetización del material, y los cuatro As más próximos al dopante se encargan del 36% de esta propiedad. Nuevamente en esta concentración, la mayor contribución del momento magnético se encuentra alrededor de los dopantes, y una contribución más pequeña en los primeros vecinos que no están en la cadena As-Ni-As-Ni-As. El átomo de As que se encuentra entre las dos impurezas no presenta magnetización, y se mantiene la magnetización simétrica y antiparalela con respecto al plano que se encuentra entre las dos impurezas pasando por el centro del átomo de As.

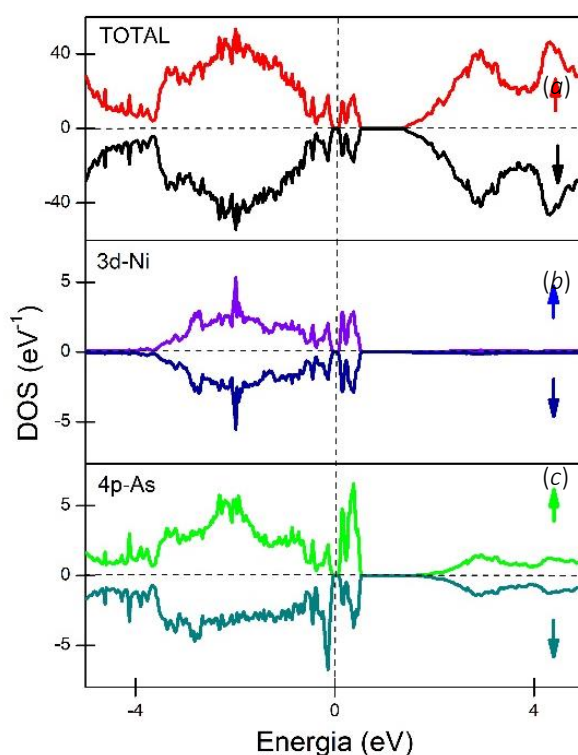


Figura 7.4 Densidades de estado total y parcial del $\text{Al}_{1-x}\text{Ni}_x\text{As}$ con $x = 6.25\%$, (a) Densidad de estado total, (b) Densidad de estado parcial de los orbitales 3d de un átomo de Ni y (c) Densidad de estado parcial de los orbitales 4p de los cuatro As primeros vecinos al Ni.

Se calculó la densidad de estados total y parcial del AlAs dopado con Ni para la configuración más estable con $x = 6.25\%$. En la **Figura 7.4**, se observa que el compuesto presenta un comportamiento semiconductor con un gap de 0.05 eV en este nivel de dopaje. Cerca del nivel de Fermi, la banda de valencia está gobernada principalmente por los orbitales 4p-As y 3d-Ni. Por tanto, estos electrones serían los responsables de las transiciones ópticas y la conductividad eléctrica en el material, y serían los estados

probables en la banda de conducción. En este caso, no se observa hibridación p-d, característica de un comportamiento FM.

7.3 Propiedades del Semiconductor Diluido $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ con $x = 12.5\%$

C_{0-n}	$d_{\text{Ni-Ni}} (\text{\AA})$		$d_{\text{Ni-As}} (\text{\AA})$		$E_r (eV)$	$E_f (eV)$	MT (μ_B)	M_{Ni} (μ_B)	ΔE (meV)	EB
	in	out	in	out						
C_{0-1}	4.05	3.99	2.48	2.36	0.00	3.81	0	0.44	-8	AFM
C_{0-2}	5.73	5.73	2.48	2.38	0.54	4.34	0	1.03	-114	AFM
C_{0-3}	7.02	7.03	2.48	2.37	0.63	4.43	0	1.09	-141	AFM
C_{0-4}	8.10	8.10	2.48	2.38	0.53	4.33	0	1.03	-153	AFM

Tabla 7.3 Distancia entre las dos impurezas de Ni antes (in) y después (out) de la relajación atómica ($d_{\text{Ni-Ni}}$), longitudes de enlace promedio entre los átomos de As del tetraedro NiAs_4 y los dopantes de Ni antes (in) y después (out) de la relajación atómica ($d_{\text{Ni-As}}$), energías relativas (E_r), energías de formación (E_f), momento magnético total por celda (MT) y momento magnético promedio por átomo de Ni (M_{Ni}), diferencia de energía total ($\Delta E = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$) y el estado base (EB) para cada una de las configuraciones dopadas (C_{0-n}) de $\text{Al}_{1-x}\text{Ni}_x\text{As}$ con $x = 12.5\%$.

Al incrementar la concentración hasta un 12.5%, el compuesto mantiene su comportamiento AFM, según los datos listados en la **Tabla 7.3**. Para la presente concentración la configuración más estable es C_{0-1} , debido a que presenta menor energía de formación en su estado AFM. Las energías relativas muestran que la energía del sistema tiende a incrementar con la distancia entre impurezas.

Se observa que la distancia entre impurezas antes y después de la relajación atómica disminuye aproximadamente en 1% para la configuración más estable, mientras que para el resto de las configuraciones no se aprecia un cambio significativo. Por otro lado, las distancias promedio entre los átomos de As y Ni disminuyen aproximadamente en un 4%, en todos los casos.

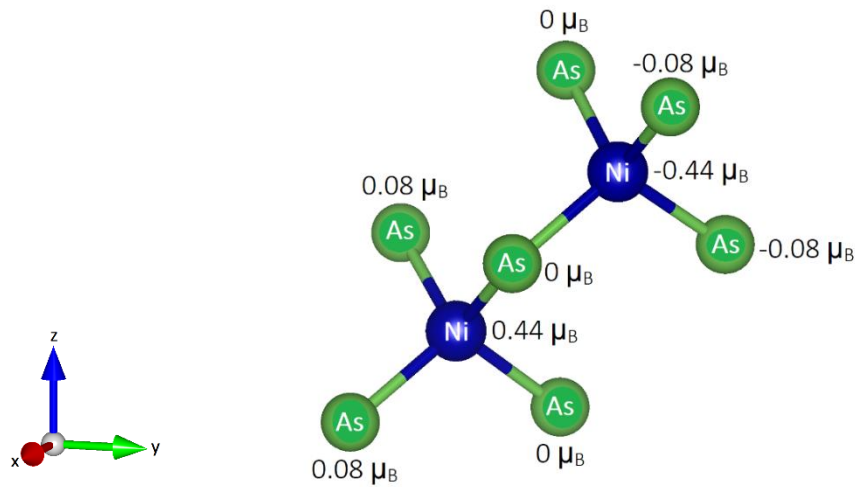


Figura 7.5 Esquema de los tetraedros NiAs_4 usados en los cálculos de este estudio para la supercelda tipo zinc-blenda del semiconductor magnético diluido $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ con $x = 12.5\%$ en su configuración más estable. Los valores corresponden a la magnetización de cada átomo.

La magnetización de los átomos de Ni presenta su valor mínimo en la configuración más estable con un valor de $0.44 \mu_B/\text{átomo}$. Se observa una reducción del momento magnético de los átomos de Ni de aproximadamente un 50%, con respecto a los valores presentados para las concentraciones más bajas (3.125% y 6.25%). En la **Figura 7.5**, se observa que el momento magnético del Ni aporta casi la totalidad de la magnetización (74%), mientras que el 9% de la magnetización restante es aportada por dos de los cuatro As primeros vecinos. Además, es posible apreciar que la diferencia entre los estados FM y AFM para C_{0-1} ya no es tan marcada, debido a que se presenta una diferencia de tan solo 8 meV entre ambos estados. Sin embargo, para el resto de las configuraciones la diferencia es grande, con un valor mínimo de 114 meV.

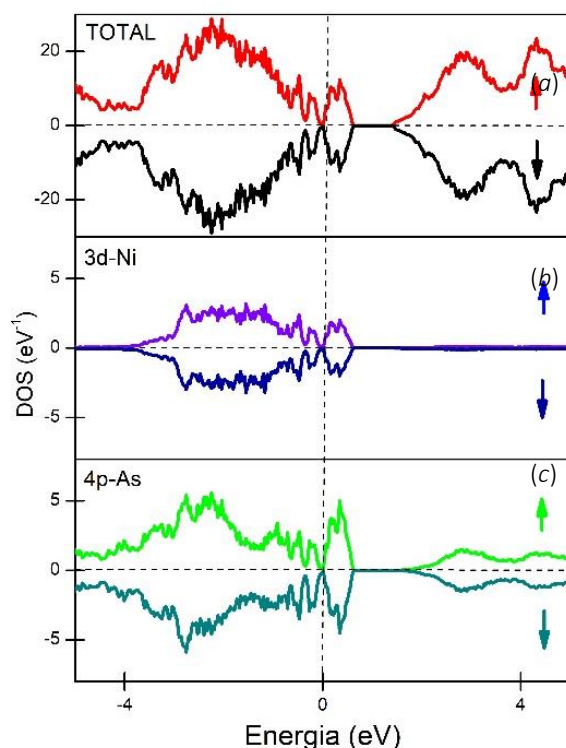


Figura 7.6 Densidades de estado total y parcial del $Al_{1-x}Ni_xAs$ con $x = 12.5\%$, (a) Densidad de estado total, (b) Densidad de estado parcial de los orbitales 3d de un átomo de Ni y (c) Densidad de estado parcial de los orbitales 4p de los cuatro As primeros vecinos del Ni.

Se calculó la densidad del estados total y parcial del AlAs dopado con Ni para la configuración más estable con $x = 12.5\%$. En la **Figura 7.6**, se observa que el compuesto presenta un comportamiento metálico. Cerca del nivel de Fermi, la banda de valencia está ocupada principalmente por los electrones 4p-As y 3d-Ni, y es altamente probable que ocupen estados en la banda de conducción. En este caso, no se observa hibridación p-d, característica de un comportamiento FM.

7.4 Propiedades del Semiconductor Diluido $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ con $x = 25\%$

C_{0-n}	$d_{\text{Ni-Ni}} (\text{\AA})$		$d_{\text{Ni-As}} (\text{\AA})$		$E_r (eV)$	$E_f (eV)$	MT (μ_B)	M_{Ni} (μ_B)	ΔE (meV)	EB
	in	out	in	out						
C_{0-1}	4.05	4.05	2.48	2.34	0.00	3.43	0	0.00	-0.06	AFM
C_{0-2}	5.73	5.73	2.48	2.38	0.61	4.04	n/a	n/a	1.78	NM
C_{0-3}	7.02	7.02	2.48	2.36	0.79	4.22	0	0.42	-1.08	AFM

Tabla 7.4 Distancia entre las dos impurezas de Ni antes (in) y después (out) de la relajación atómica ($d_{\text{Ni-Ni}}$), longitudes de enlace promedio entre los átomos de As del tetraedro NiAs_4 y los dopantes de Ni antes (in) y después (out) de la relajación atómica ($d_{\text{Ni-As}}$), energías relativas (E_r), energías de formación (E_f), momento magnético total por celda (MT) y momento magnético promedio por átomo de Ni (M_{Ni}), diferencia de energía total ($\Delta E = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$) y el estado base (EB) para cada una de las configuraciones dopadas (C_{0-n}) de $\text{Al}_{1-x}\text{Ni}_x\text{As}$ con $x = 25\%$.

Para un dopaje de 25% de Ni, el compuesto sigue presentando un comportamiento AFM en su estado más estable C_{0-1} . Sin embargo, al incrementar la distancia entre impurezas el comportamiento magnético cambia: aparentemente el compuesto presenta un comportamiento NM en C_{0-2} y nuevamente AFM en C_{0-3} . También se observa que la energía relativa se incrementa con la distancia entre impurezas, lo cual indica que las configuraciones C_{0-2} y C_{0-3} son menos favorables.

Las distancias entre impurezas antes y después de la relajación atómica no sufren cambio. Sin embargo, las distancias entre los átomos de As y Ni disminuyen en promedio un 5% para todas las configuraciones.

Se puede observar que para este nivel de dopaje, la magnetización de los átomos de Ni es casi nula, con un valor de $0.0044 \mu_B/\text{átomo}$. Además, la diferencia de energía total en C_{0-1} entre los estados FM y AFM es insignificante con un valor de 0.06 meV , indicando que no hay certeza en acerca del estado magnético del material. En todo caso, los resultados sugieren que el momento magnético de los átomos de Ni tiende a disminuir con el aumento de la concentración, y por tanto desaparece el comportamiento magnético del material a mayores concentraciones de Ni.

Se calculó la densidad del estados total y parcial del AlAs dopado con Ni para la configuración más estable con $x = 25\%$. En la **Figura 7.7**, se observa que el compuesto presenta un comportamiento metálico en ambas orientaciones de espín. Cerca del nivel de Fermi, la banda de valencia está ocupada principalmente por los estados $4p\text{-As}$ y $3d\text{-Ni}$, y también ocuparían la banda de conducción. No se presenta la hibridación $p\text{-d}$ que caracteriza al estado FM.

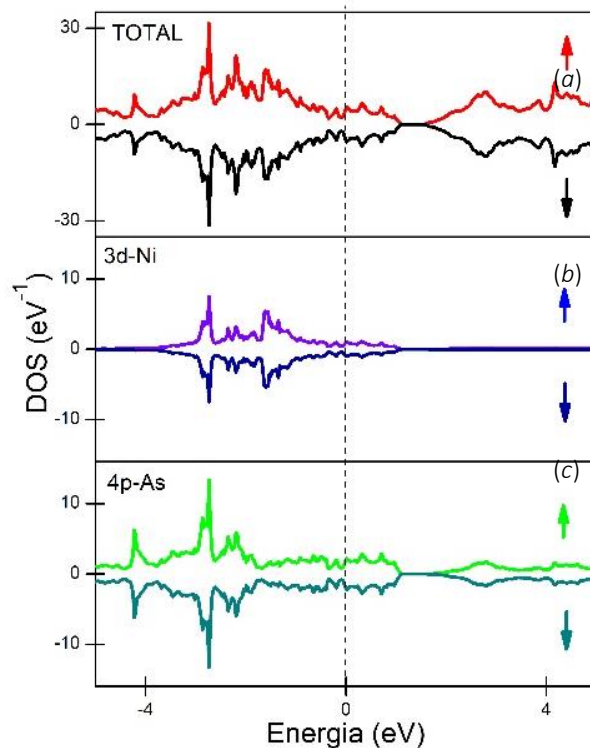


Figura 7.7 Densidades de estado total y parcial del $\text{Al}_{1-x}\text{Ni}_x\text{As}$ con $x = 25\%$, (a) Densidad de estado total, (b) Densidad de estado parcial de los orbitales 3d de un átomo de Ni y (c) Densidad de estado parcial de los orbitales 4p de los cuatro As primeros vecinos del Ni.

7.5 Corrección de Hubbard

Para la configuración más estable en cada concentración, se ha recalculado la densidad de estados (DOS) utilizando el esquema GGA+U, con el fin de corregir las deficiencias presentadas por los potenciales GGA en sistemas fuertemente correlacionados.

Para realizar esta corrección se utiliza el Hamiltoniano de Hubbard para describir los estados electrónicos de los orbitales d del Ni, mientras que el resto se calcula con la aproximación estándar GGA. El Hamiltoniano de Hubbard introduce un término efectivo de repulsión de Coulomb en sitio denominado parámetro de Hubbard U . En la presente investigación, se ha utilizado un U_{eff} 3.058 eV para el Ni, que hemos calculado utilizando el método de respuesta lineal [2] implementado en el código QUANTUM ESPRESSO [3], y usando pseudopotenciales PAW. El valor de U obtenido por el método de respuesta lineal es menor que el reportado en otras investigaciones para el Ni en el bulto de NiO ($U_{\text{eff}} = 4.6$ eV) [2], sin embargo recordemos que el parámetro U no es portable y cambiará para cada sistema. Además, se usó el método simplificado propuesto por Dudarev *et al.*, que implica negar la no-esfericidad de las interacciones electrónicas y los efectos de intercambio entre los electrones de spin paralelo y anti-paralelo [4].

En la **Tabla 7.5**, se presentan los resultados utilizando la corrección de Hubbard para las estructuras más estables con concentraciones 6.25%, 12.5% y 25%. Se observa que el compuesto sigue presentando un comportamiento AFM para todas las concentraciones estudiadas. Además, el $\text{Al}_{1-x}\text{Ni}_x\text{As}$ mantiene un comportamiento semiconductor hasta la concentración 12.5%. Para concentraciones superiores (25%) presenta un comportamiento metálico. Se evidencia que el parámetro de Hubbard corrige el comportamiento magnético del material.

x	C _{0-n}	Estado	MT (μ_B)	M _{Ni} (μ_B)	ΔE (meV)	Comportamiento	gap (eV)
3.125%	C ₀₋₁	AFM	0	1.21	-121	semiconductor	0.39
6.25%	C ₀₋₁	AFM	0	1.22	-91	semiconductor	0.18
12.5%	C ₀₋₁	AFM	0	1.09	-167	semiconductor	0.16
25%	C ₀₋₁	AFM	0	1.00	-27	metálico	0

Tabla 7.5 Momento magnético total por celda (TM), momento magnético por átomo de Ni (Mag), diferencia de energía total (ΔE), comportamiento y brecha de energía prohibida (*gap*) para las configuraciones más estables (C₀₋₁) de $\text{Al}_{1-x}\text{Ni}_x\text{As}$ con x igual a 3.125%, 6.25%, 12.5% y 25% en estado FM y AFM.

En la **Figura 7.8**, se muestran las distancias promedio entre los átomos de Ni y los cuatro As más próximos. Se observa que con la corrección de Hubbard la distancia siempre es mayor y tiende a estabilizarse en 2.40 Å. Esto tiene sentido, ya que la corrección de Hubbard induce un potencial de coulomb repulsivo en los electrones 3d-Ni haciendo que la distancia entre los átomos de Ni y As sea mayor.

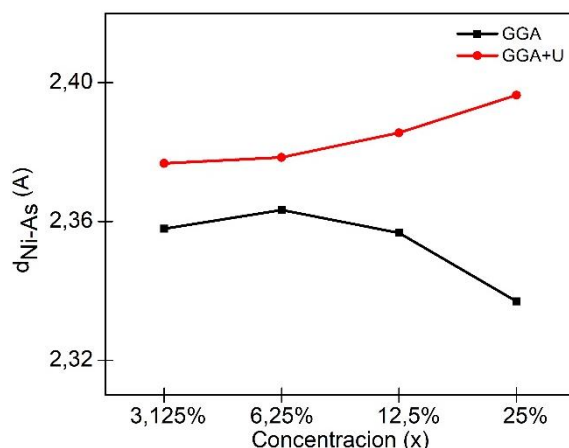


Figura 7.8 Comparación de las longitudes de enlace promedio entre los átomos de As del tetraedro NiAs_4 y los dopantes de Ni después de la relajación atómica ($d_{\text{Ni-As}}$) con GGA y GGA+U

A continuación, se presenta la densidad de estados para el compuesto en el nivel de dilución 6.25% usando la corrección de Hubbard, y se compara con el cálculo estándar GGA. Es notable el impacto de la corrección de Hubbard en la estructura electrónica. Aunque el compuesto se comporta como un semiconductor en ambos casos, el valor de la brecha prohibida de energía se incrementa de 0.05 eV a 0.18 eV al aplicar la corrección de Hubbard. Los estados por encima del nivel de Fermi se corren hacia la derecha estrechando

el área correspondiente a la banda de valencia. Los estados por encima de 0.6 eV se mantienen idénticos en ambas graficas. Esto se debe a que la corrección de Hubbard introduce un potencial de coulomb repulsivo en los electrones 3d-Ni, haciendo que los electrones de valencia requieren más energía para saltar a la banda de conducción. Este mayor salto energético se representa con una mayor brecha de energía prohibida en la densidad de estados, como se muestra en la **Figura 7.9 (b)**.

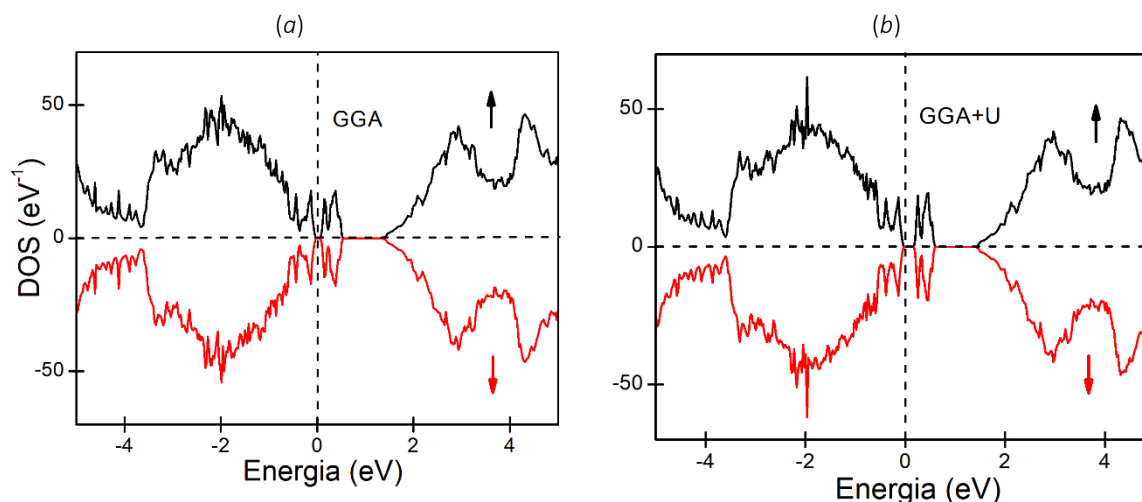


Figura 7.9 Densidades de estado total para el $\text{Al}_{1-x}\text{Ni}_x\text{As}$ ($x = 6.25\%$) (a) A la izquierda la densidad de estado sin corrección de Hubbard y a la derecha (b) densidad de estado con la corrección de Hubbard.

7.6 Cambios Estructurales del Semiconductor Diluido $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$

Para la configuración más estable en cada concentración, se relajaron las posiciones atómicas, volumen de la celda y forma de la celda con el fin de averiguar el efecto de las impurezas sobre los parámetros de red de la estructura cristalina.

X	Tamaño supercelda	C _{0-n}	Estad o	Sistema		Geometría de la celda						Volumen (Å ³)
				in	out	a_1 (Å)	a_2 (Å)	a_3 (Å)	α_1	α_2	α_3	
3.125%	$2a \times 2a \times 4a$	C ₀₋₁	AFM	T	M	5.72	5.72	5.71	90.1°	90.0°	90.0°	2987.73
6.25%	$2a \times 2a \times 2a$	C ₀₋₁	AFM	C	M	5.71	5.70	5.70	90.1°	90.0°	90.0°	1485.66
12.5%	$1a \times 2a \times 2a$	C ₀₋₁	AFM	T	O	5.65	5.69	5.69	90.0°	90.0°	90.0°	731.39
25%	$1a \times 1a \times 2a$	C ₀₋₁	AFM	T	T	5.75	5.75	5.35	90.0°	90.0°	90.0°	353.4

Tabla 7.6 Cambios estructurales para las configuraciones más estables (C₀₋₁) de $\text{Al}_{1-x}\text{Ni}_x\text{As}$. Sistema cristalino antes (in) y después (out) de la relajación atómica con la convención: C (cúbico), T (tetragonal), M (monoclínico) y O (ortorrómbico). Descripción de la geometría de la celda después de la relajación atómica descrita por las constantes de red (a_1, a_2, a_3) y los ángulos entre vectores de red ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$), y volumen de la superceldas.

Se puede observar en la **Tabla 7.6**, que la impureza afecta la estructura cristalina del compuesto, principalmente a bajas concentraciones. Como se mencionó en el Capítulo 4, todas las superceldas fueron construidas a partir de la constante de red de equilibrio del AlAs puro en su estructura zinc-blenda (5.73 Å). Se observa que con una concentración de 3.125% de Ni, el cristal disminuye ligeramente todas sus constantes de red, y cambia de

una estructura tetragonal a una monoclnica. Sin embargo, se observa en la **Figura 7.10** que el sistema cambia levemente manteniendo sus ángulos muy cercanos a 90° .

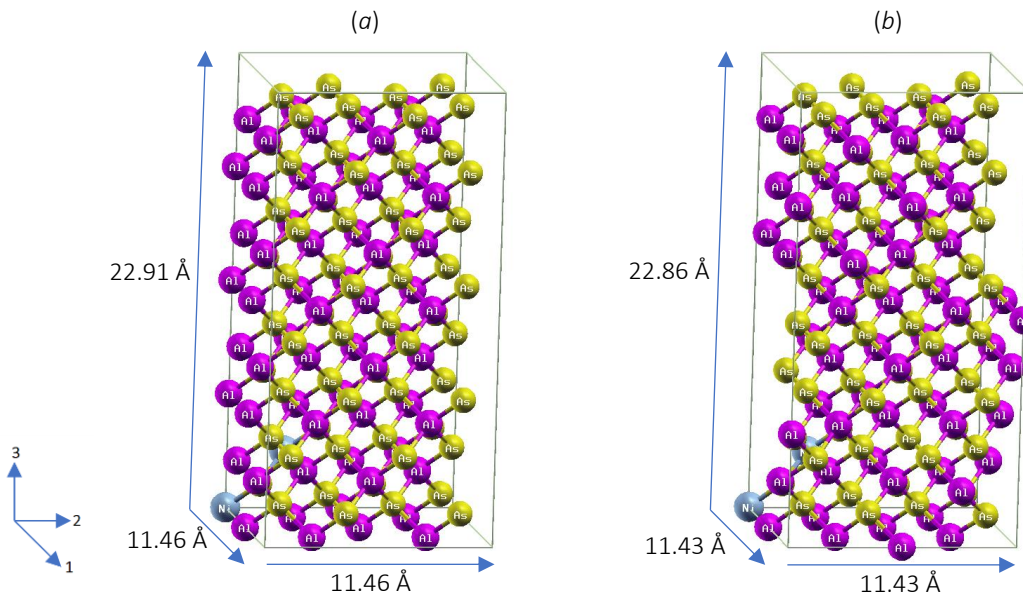


Figura 7.10 Estructura cristalina de la configuración más estable (C_{0-1}) de $Al_{1-x}Ni_xAs$ para $x = 3.125\%$. (a) Estructura sin relajar (b) Estructura relajada después de las relajaciones atómica, volumétrica y de forma de la celda.

Para una concentración de 6.25% se observa un comportamiento similar al anterior. El sistema pasa de una estructura cúbica a una monoclnica, con dos constantes de red iguales. En la **Figura 7.11**, se observa que la geometría de la celda no cambia significativamente, dado que los ángulos están muy cercanos a 90° .

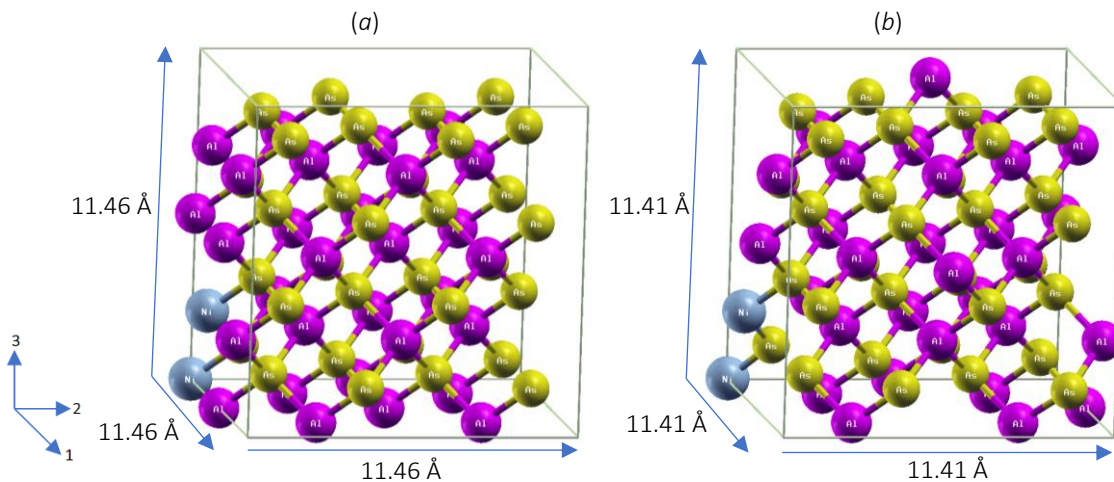


Figura 7.11 Estructura cristalina de la configuración más estable (C_{0-1}) de $Al_{1-x}Ni_xAs$ para $x = 6.25\%$. (a) Estructura sin relajar (b) Estructura relajada después de las relajaciones atómica, volumétrica y de forma de la celda.

Cuando la concentración de Ni es de 12.5%, el sistema pasa de tetragonal a ortorrómbico con los tres ángulos iguales a 90° y las tres constantes de red diferentes, pero con valores muy cercanos a 90 (Figura 7.12). Finalmente, a una concentración de 25%, el sistema conserva su estructura tetragonal inicial, con una disminución de las constantes de red, resultando iguales en los ejes x y y, y más pequeña en el eje z (Figura 7.13). Se observa en todos los casos, que el defecto modifica el ambiente químico del sistema, cambiando la estructura cristalina del material.

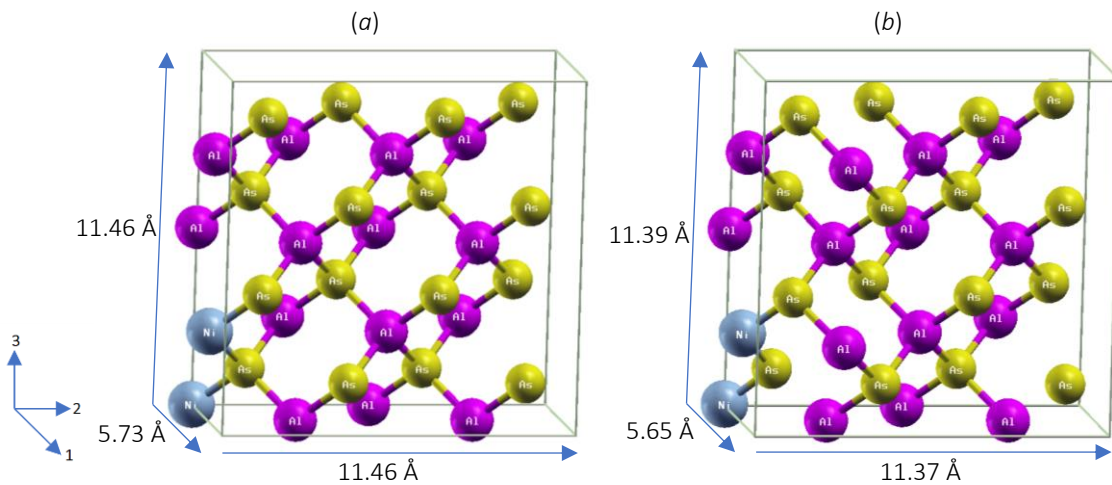


Figura 7.12 Estructura cristalina de la configuración más estable (C_{0-1}) de $\text{Al}_{1-x}\text{Ni}_x\text{As}$ para $x = 12.5\%$. (a) Estructura sin relajar (b) Estructura relajada después de las relajaciones atómica, volumétrica y de forma de la celda.

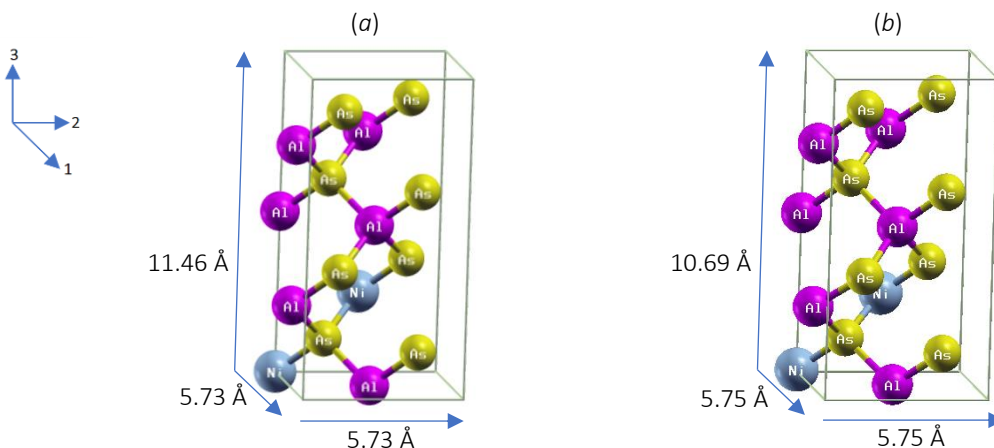


Figura 7.13 Estructura cristalina de la configuración más estable (C_{0-1}) de $\text{Al}_{1-x}\text{Ni}_x\text{As}$ para $x = 25\%$. (a) Estructura sin relajar (b) Estructura relajada después de las relajaciones atómica, volumétrica y de forma de la celda.

En la Figura 7.14, se observa variación del volumen de la celda en función de la concentración de Ni. Se realizó un ajuste lineal de los datos y se obtuvo la ecuación que describe el cambio de volumen del sistema, resultando un ajuste lineal casi perfecto, indicado con el valor R^2 cercano a 1. Si se considera que el AlAs puro tiene un volumen unitario, entonces el volumen del compuesto $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ puede hallarse como $V(x) = 1.0026$

– $0.2476x$ hasta una concentración máxima de 25%. Para las concentraciones más bajas (3.125% y 6.25%) no hay una reducción significativa en el volumen de la celda: 0.7% y 1.2%, respectivamente. Sin embargo, para las concentraciones más grandes, 12.5% y 25%, se observa una mayor disminución de 2.7% y 6.0%, respectivamente. En general la estructura cristalina se contrae linealmente al aumentar la concentración de Ni. La disminución del volumen obedece a que el radio iónico del Ni es mayor que el del Al, y por lo tanto la distancia Ni-As es un 6% menor que la distancia Al-As. Por ser la distancia Ni-As más pequeña, origina una contracción del volumen de la celda, que será mayor al aumentar la concentración de Ni.

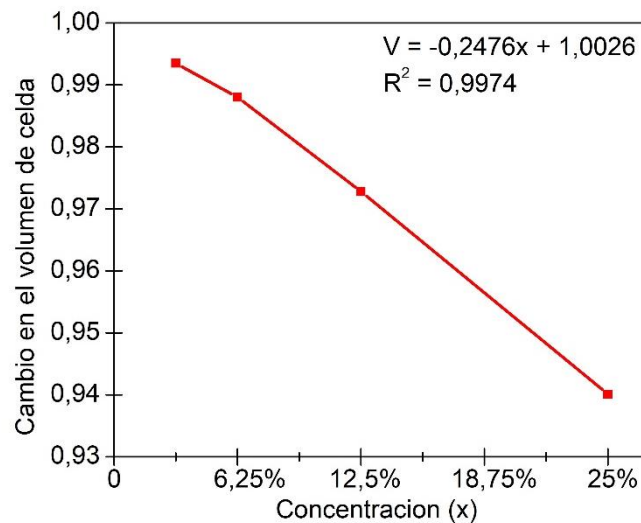


Figura 7.14 Cambio en el volumen del compuesto $\text{Al}_{1-x}\text{Ni}_x\text{As}$ en función de la concentración.

Nuestros resultados predicen que en el dopaje de AlAs con Ni, las impurezas de Ni prefieren una interacción de corto alcance. El $\text{Al}_{1-x}\text{Ni}_x\text{As}$ tiene un comportamiento AFM y semiconductor hasta una concentración de 12.5%. Es un material prometedor para aplicaciones en donde se requiera minimizar el efecto destructivo del campo magnético resultante en los circuitos integrados. De acuerdo con el valor de la brecha prohibida de energía obtenida en el presente estudio, el compuesto se podría utilizar en aplicaciones espintrónicas en el rango infrarrojo medio (MWIR).

REFERENCIAS

- [1] P. K. Sharma, R. K. Dutta, and A. C. Pandey, "Effect of nickel doping concentration on structural and magnetic properties of ultrafine diluted magnetic semiconductor ZnO nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 20, pp. 3457–3461, 2009.
- [2] M. Cococcioni and S. de Gironcoli, "A linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method," *Phys. Rev. B*, pp. 1–16, 2004.
- [3] P. Giannozzi *et al.*, "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software

project for quantum simulations of materials,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 39, p. 395502, 2009.

- [4] S. Dudarev and G. Botton, “Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 57, no. 3, pp. 1505–1509, 1998.

8. AlAs dopado con Carbono

Se realizaron dopajes con diferentes concentraciones de C para cada una de las configuraciones C_{0-n} , y se evaluaron los estados NM, FM y AFM en cada caso. Se relajaron las posiciones atómicas manteniendo constante el volumen de las celdas, se calcularon las energías totales de cada sistema, y se determinaron las energías de formación en cada caso.

8.1 Propiedades del Compuesto C_xAlAs_{1-x} con $x = 3.125\%$

En las **Tablas 8.1–8.4**, se presentan los resultados para cada una de las concentraciones en estudio. En ellas se muestran las distancias entre las dos impurezas de C y las longitudes de enlace promedio entre los átomos de Al del tetraedro CAI_4 y los dopantes de C, antes y después de la relajación atómica. Se muestran las energías relativas entre la energía total del sistema C_{0-n} y la energía de la configuración más estable. Además, se tabulan las energías de formación, y el estado base (EB) para cada una de las configuraciones dopadas de C_xAlAs_{1-x} .

C_{0-n}	$d_{C-C} (\text{\AA})$		$d_{C-Al} (\text{\AA})$		$E_r (eV)$	$E_f (eV)$	EB
	in	out	in	out			
C_{0-1}	4.05	3.74	2.48	2.05	0.34	5.01	NM
C_{0-2}	7.02	6.99	2.48	2.03	0.05	4.72	NM
C_{0-3}	9.92	9.90	2.48	2.03	0.00	4.67	NM
C_{0-4}	11.46	11.46	2.48	2.04	0.09	4.76	NM
C_{0-5}	14.03	14.03	2.48	2.04	0.06	4.73	NM

Tabla 8.1 Distancia entre las dos impurezas de C antes (in) y después (out) de la relajación atómica (d_{C-C}), longitudes de enlace promedio entre los átomos de Al del tetraedro CAI_4 y los dopantes de C antes (in) y después (out) de la relajación atómica (d_{C-Al}), energías relativas (E_r), energías de formación (E_f) y el estado base (EB) para cada una de las configuraciones dopadas (C_{0-n}) de C_xAlAs_{1-x} con $x = 3.125\%$.

En la **Tabla 8.1**, se observa que para una concentración 3.125% el compuesto prefiere un estado NM. La configuración más estable energéticamente es la C_{0-3} , debido a que presenta la menor energía de formación. Las energías relativas revelan que el sistema prefiere una interacción a largo alcance entre las impurezas.

Para C_{0-3} se observa que la distancia entre impurezas después de la relajación atómica disminuye en aproximadamente 8%, con respecto al valor antes de la relajación. Para el resto de las configuraciones no se aprecia ningún cambio significativo. Con respecto a las distancias promedio entre los átomos de Al del tetraedro CAI_4 y los dopantes de C, siempre disminuyen en un 18% con respecto a los valores de entrada.

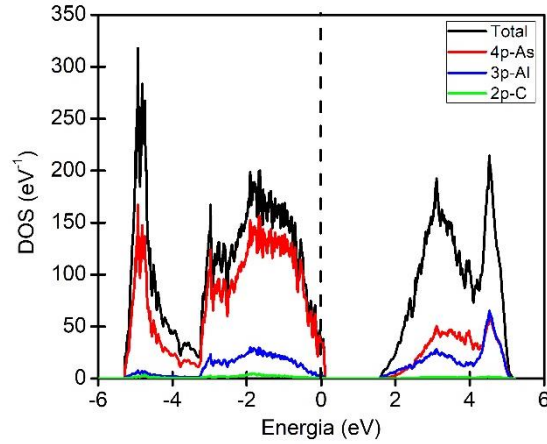


Figura 8.1 Densidad de estado total y parcial del $\text{AlC}_x\text{As}_{1-x}$ para $x = 3.125\%$. Para simplificar la figura, sólo se presentan los orbitales 4p-As, 3p-Al y 2p-C.

El AlAs puro es un semiconductor indirecto con una brecha prohibida de energía de 2.24 eV [1]. En la **Figura 8.1** se observa que, debido a la inclusión de los átomos de C en su estructura, el $\text{C}_x\text{AlAs}_{1-x}$ pierde su naturaleza semiconductora para exhibir un comportamiento metálico, debido a que hay estados electrónicos alrededor del nivel de Fermi, perteneciente a los orbitales 4p-As y 3p-Al. La presencia de impurezas de carbono induce una dispersión de los estados p del As y Al, metalizando el compuesto. Los electrones p del As, Al y C son los encargados de la conductividad eléctrica del compuesto. Estudios similares de semiconductores dopados con carbono GaN:C [2], y ZnO:C [3] han reportado la inducción de un comportamiento metálico.

8.2 Propiedades del Compuesto $\text{C}_x\text{AlAs}_{1-x}$ con $x = 6.25\%$

C_{0-n}	$d_{\text{C-C}} (\text{\AA})$		$d_{\text{C-Al}} (\text{\AA})$		$E_r (\text{eV})$	$E_f (\text{eV})$	EB
	In	out	in	out			
C_{0-1}	4.05	3.77	2.48	2.06	0.40	5.21	NM
C_{0-2}	5.73	5.73	2.48	2.04	0.16	4.97	NM
C_{0-3}	7.02	7.00	2.48	2.04	0.08	4.90	NM
C_{0-4}	8.10	8.10	2.48	2.06	0.36	5.17	NM
C_{0-5}	9.92	9.92	2.48	2.04	0.00	4.81	NM

Tabla 8.2 Distancia entre las dos impurezas de C antes (in) y después (out) de la relajación atómica ($d_{\text{C-C}}$), longitudes de enlace promedio entre los átomos de Al del tetraedro CAI_4 y los dopantes de C antes (in) y después (out) de la relajación atómica ($d_{\text{C-Al}}$), energías relativas (E_r), energías de formación (E_f) y el estado base (EB) para cada una de las configuraciones dopadas (C_{0-n}) de $\text{C}_x\text{AlAs}_{1-x}$ con $x = 6.25\%$.

De acuerdo con los resultados presentados en la **Tabla 8.2**, es posible predecir que con una concentración de 6.25% de C, el compuesto prefiere el estado NM. Para esta concentración, C_{0-5} es la configuración más estable, debido a que presenta la menor energía de formación. Las energías relativas no presentan una tendencia específica, y su valor máximo se encontró en C_{0-1} , indicando que sería el arreglo menos probable.

La distancia entre impurezas antes y después de la relajación atómica disminuye en aproximadamente 7% para C_{0-1} , mientras que para el resto de las configuraciones no se evidencia cambio significativo. Por otro lado, las distancias promedio entre los átomos de Al y C, disminuyen aproximadamente 18% para todas las configuraciones.

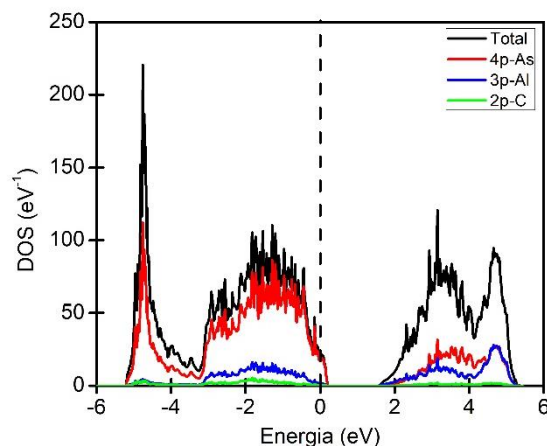


Figura 8.2 Densidad de estado total y parcial del AlC_xAs_{1-x} para $x = 6.25\%$. Para simplificar la figura, sólo se presentan los orbitales 4p-As, 3p-Al y 2p-C.

Se calculó la densidad de estados total y parcial del AlAs dopado con C para la configuración más estable con $x = 6.25\%$. En la **Figura 8.2**, se observa un comportamiento metálico del compuesto en este nivel de dopaje. Alrededor del nivel de Fermi, se localizan principalmente los orbitales 4p-As y 3p-Al, y una menor presencia de electrones p-N. La presencia impurezas de carbono induce una dispersión de los estados p del As y Al, metalizando el compuesto. Se puede ver que se incrementa la zona de estados electrónicos alrededor del nivel de Fermi, con respecto al comportamiento observado con $x = 3.125\%$. Los electrones p del As, Al y C son los encargados de la conductividad eléctrica del compuesto.

8.3 Propiedades del Compuesto C_xAlAs_{1-x} con $x = 12.5\%$

C_{0-n}	$d_{C-C}(\text{\AA})$		$d_{C-Al}(\text{\AA})$		$E_r(eV)$	$E_{for}(eV)$	EB
	in	out	in	out			
C_{0-1}	4.05	3.75	2.48	2.07	0.28	5.46	NM
C_{0-2}	5.73	5.73	2.48	2.06	0.27	5.45	NM
C_{0-3}	7.02	7.00	2.48	2.05	0.00	5.18	NM
C_{0-4}	8.10	8.10	2.48	2.06	0.21	5.40	NM

Tabla 8.3 Distancia entre las dos impurezas de C antes (in) y después (out) de la relajación atómica (d_{C-C}), longitudes de enlace promedio entre los átomos de Al del tetraedro CAI_4 y los dopantes de C antes (in) y después (out) de la relajación atómica (d_{C-Al}), energías relativas (E_r), energías de formación (E_f) y el estado base (EB) para cada una de las configuraciones dopadas (C_{0-n}) de C_xAlAs_{1-x} con $x = 12.5\%$.

Con una concentración de 12.5% de carbono, el compuesto exhibe un comportamiento NM, según los datos listados en la **Tabla 8.3**. Para esta concentración la configuración C_{0-3}

resulta ser más estable, ya que presenta menor energía de formación en el estado NM. Las energías relativas no presentan ninguna tendencia específica, y su valor máximo se encontró en C_{0-1} , el cual sería el arreglo menos probable.

Las distancias entre impurezas antes y después de la relajación atómica no sufren ningún cambio significativo, a excepción de la configuración C_{0-1} , donde la cercanía entre impurezas genera una disminución del 7%. Por otro lado, las distancias entre los átomos de Al y C disminuyeron en promedio un 17% para todas las configuraciones.

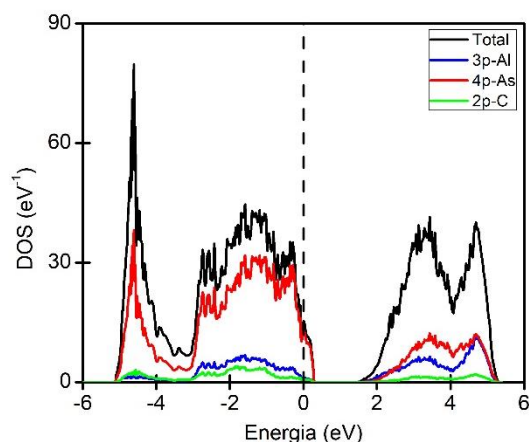


Figura 8.3 Densidad de estado total y parcial del AlC_xAs_{1-x} para $x = 12.5\%$. Para simplificar la figura, sólo se presentan los orbitales 4p-As, 3p-Al y 2p-C.

Se calculó la densidad del estados total y parcial del AlAs dopado con C para la configuración más estable con $x = 12.5\%$. En la **Figura 8.3**, se observa que el compuesto presenta un comportamiento metálico. Alrededor del nivel de Fermi, se localizan principalmente los orbitales 4p-As y 3p-Al, y una menor presencia de electrones p-N. La presencia de impurezas de carbono induce una dispersión de los estados p del As y Al, metalizando el compuesto. Se puede ver que se incrementa la zona de estados electrónicos alrededor del nivel de Fermi, con respecto al comportamiento observado con $x = 3.125\%$ y 6.25% . Los electrones p del As, Al y C son los encargados de la conductividad eléctrica del compuesto.

8.4 Propiedades del Compuesto C_xAlAs_{1-x} con $x = 25\%$

C_{0-n}	$d_{C-C} (\text{\AA})$		$d_{C-Al} (\text{\AA})$		$E_r (eV)$	$E_f (eV)$	EB
	in	out	in	out			
C_{0-1}	4.05	3.77	2.48	2.08	0.38	6.20	NM
C_{0-2}	5.73	5.73	2.48	2.10	0.35	6.17	NM
C_{0-3}	7.02	7.02	2.48	2.08	0.00	5.82	NM

Tabla 8.4 Distancia entre las dos impurezas de C antes (in) y después (out) de la relajación atómica (d_{C-C}), longitudes de enlace promedio entre los átomos de Al del tetraedro CAI_4 y los dopantes de C antes (in) y después (out) de la relajación atómica (d_{C-Al}), energías relativas (E_r), energías de formación (E_f) y el estado base (EB) para cada una de las configuraciones dopadas (C_{0-n}) de C_xAlAs_{1-x} con $x = 25\%$.

Según los resultados presentados en las **Tabla 8.4**, el compuesto muestra un carácter NM a un nivel de dilución del 25%. La configuración más estable corresponde a la C_{0-3} , que es energéticamente más favorable en su estado NM. Para este nivel de dopaje, las energías relativas disminuyen a medida que se incrementa la distancia entre impurezas y su valor máximo se encontró en C_{0-1} , indicando que esta configuración es poco probable.

Las distancias entre impurezas antes y después de la relajación atómica no sufren ningún cambio, excepto en la configuración C_{0-1} , donde la cercanía entre impurezas genera una disminución del 7%. Por otro lado, las distancias entre los átomos de As y C disminuyen en promedio un 16% para todas las configuraciones.

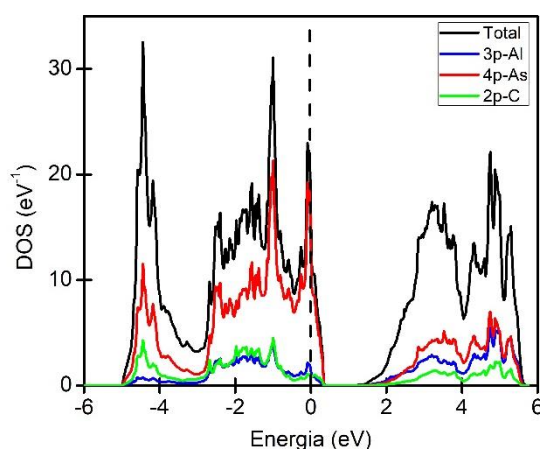


Figura 8.4 Densidad de estado total y parcial del AlC_xAs_{1-x} para $x = 25\%$. Para simplificar la figura, sólo se presentan los orbitales 4p-As, 3p-Al y 2p-C.

Se calculó la densidad de los estados total y parcial del AlAs dopado con C para la configuración más estable con $x = 25\%$. En la **Figura 8.4**, se observa que el compuesto presenta un comportamiento metálico. Alrededor del nivel de Fermi, se localizan principalmente los orbitales 4p-As y 3p-Al, y una menor presencia de electrones p-N. La presencia de impurezas de carbono induce una dispersión de los estados p del As y Al, metalizando el compuesto. Se puede ver que se incrementa la zona de estados electrónicos alrededor del nivel de Fermi, con respecto al comportamiento observado en las anteriores concentraciones. Los electrones p del As, Al y C son los encargados de la conductividad eléctrica del compuesto.

8.5 Cambios Estructurales del Compuesto C_xAlAs_{1-x}

Para las configuraciones más estables en cada concentración, se relajaron las posiciones atómicas, volumen de la celda y forma de la celda con el fin de averiguar el efecto de las impurezas sobre los parámetros de red de la estructura cristalina.

x	Tamaño supercelda	Esta do	Sistema in	Sistema out	a_1 (Å)	a_2 (Å)	a_3 (Å)	α_1	α_2	α_3	Volumen (Å ³)
3.125%	$2a \times 2a \times 4a$	C ₀₋₃	NM	T	5,69	5,69	5,69	90°	90°	90°	2942,87
6.25%	$2a \times 2a \times 2a$	C ₀₋₅	NM	C	5,65	5,65	5,65	90°	90°	90°	1440,78
12.5%	$1a \times 2a \times 2a$	C ₀₋₃	NM	T	5,59	5,56	5,56	90°	90°	90°	691,85
25%	$1a \times 1a \times 2a$	C ₀₋₃	NM	T	5,40	5,40	5,47	90°	90°	90°	319,22

Tabla 8.5 Cambios estructurales para las configuraciones más estables (C_{0-n}) de C_xAlAs_{1-x} . Sistema cristalino antes (in) y después (out) de la relajación atómica con la convención: C (cubico) y T (tetragonal). Descripción de la geometría de la celda después de la relajación atómica descrita por las constantes de red (a_1 , a_2 , a_3) y los ángulos entre vectores de red (α_1 , α_2 , α_3), y volumen de la superceldas.

Se puede observar en la **Tabla 8.5**, que la impureza de C no afecta la estructura cristalina del compuesto. Como se mencionó en el Capítulo 4, todas las superceldas fueron construidas a partir de la constante de red de equilibrio del AlAs puro en su estructura zinc-blenda (5.73 Å). Se observa que con una concentración de 3.125% de C, el cristal disminuye ligeramente todas sus constantes de red, pero conserva su estructura tetragonal original.

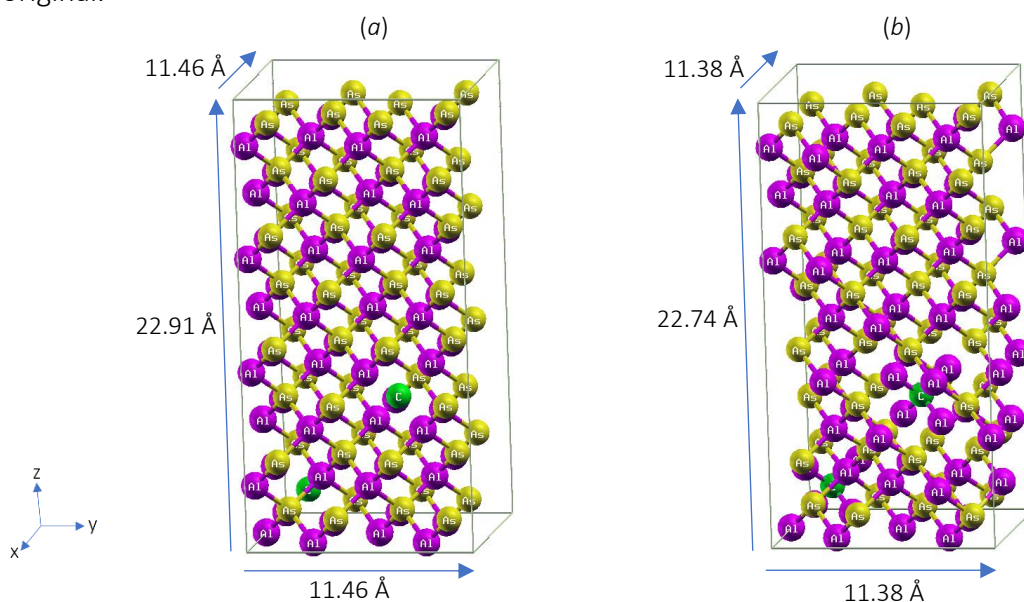


Figura 8.5 Estructura cristalina de la configuración más estable (C₀₋₃) de C_xAlAs_{1-x} con $x = 3.125\%$. (a) Estructura sin relajar (b) Estructura relajada después de la relajación atómica

Para una concentración de 6.25% se observa un comportamiento similar al anterior. El sistema conserva su estructura cubica disminuyendo ligeramente todas sus constantes de red. En la **Figura 8.6**, se aprecia que la geometría de la celda no cambia significativamente.

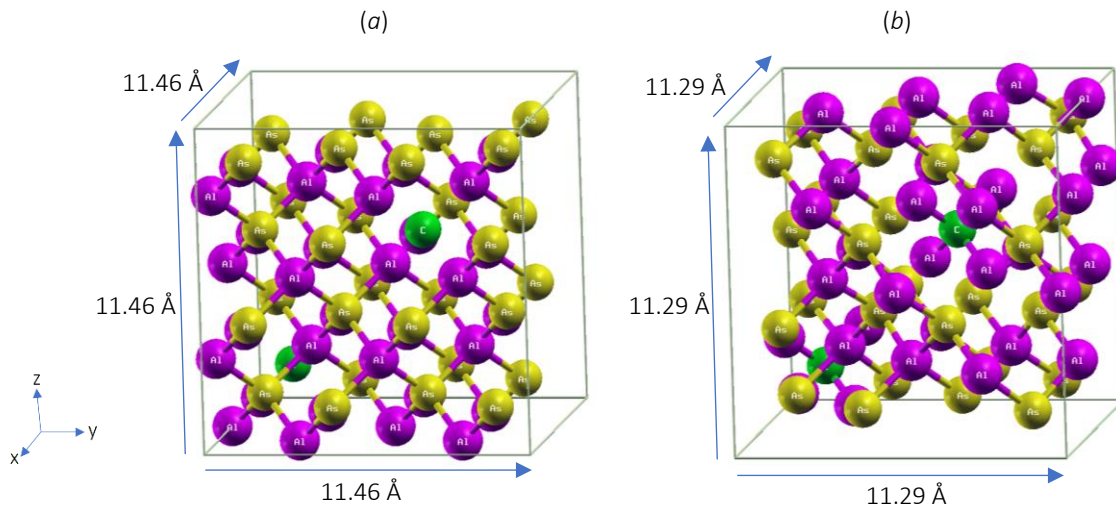


Figura 8.6 Estructura cristalina de la configuración más estable (C_{0-5}) de C_xAlAs_{1-x} con $x = 6.25\%$. (a) Estructura sin relajar (b) Estructura relajada después de la relajación atómica

Con la concentración 12.5% de C, el sistema mantiene su estructura tetragonal original con los tres ángulos iguales a 90° y dos constantes de red diferentes (**Figura 8.7**). De forma similar, a una concentración de 25%, el sistema conserva su estructura tetragonal inicial con una disminución de las constantes de red, las cuales son iguales en los ejes x y y, y más grande en el eje z (**Figura 8.8**). Se observa en todos los casos, que el defecto modifica el ambiente químico del sistema, disminuyendo las constantes de red sin modificar la estructura cristalina del sistema.

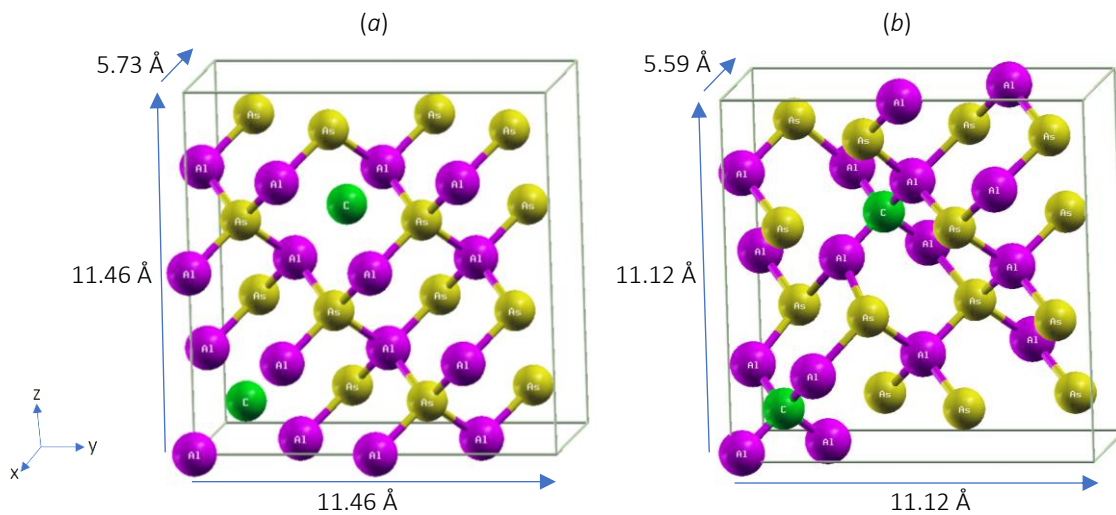


Figura 8.7 Estructura cristalina de la configuración más estable (C_{0-3}) de C_xAlAs_{1-x} con $x = 12.5\%$. (a) Estructura sin relajar (b) Estructura relajada después de la relajación atómica

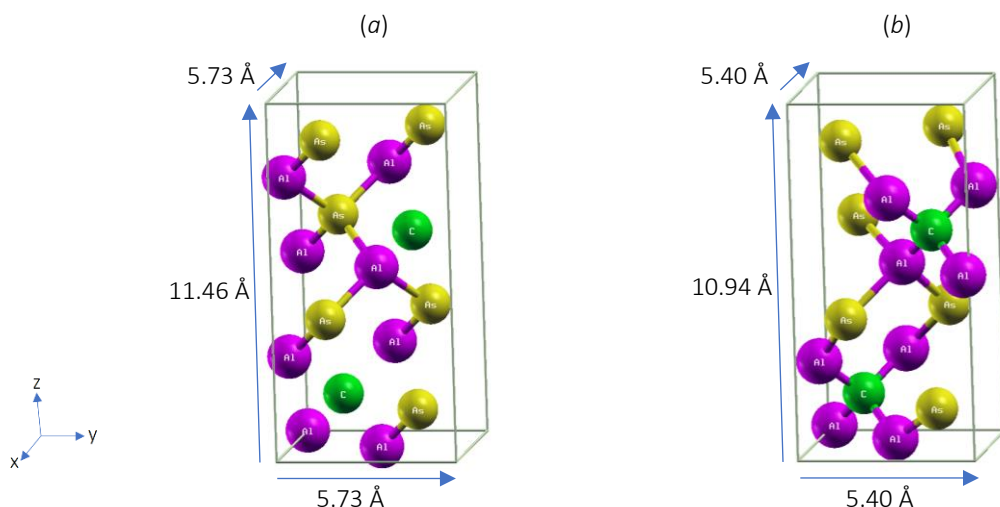


Figura 8.8 Estructura cristalina de la configuración más estable (C_{0-3}) de C_xAlAs_{1-x} con $x = 25\%$.
(a) Estructura sin relajar (b) Estructura relajada después de la relajación atómica

En la **Figura 8.9**, se observa variación del volumen de la celda en función de la concentración de C. Se realizó un ajuste lineal de los datos y se obtuvo la ecuación que describe el cambio de volumen del sistema, resultando un ajuste lineal casi perfecto, indicado con el valor R^2 cercano a 1. Si se considera que el AlAs puro tiene un volumen unitario, entonces el volumen del compuesto C_xAlAs_{1-x} puede hallarse $V(x) = 0.9955 - 0.5886x$ hasta una concentración máxima de 25%. Se observa que la pendiente de la gráfica es más inclinada en comparación con la que se obtuvo al dopar con Co o Ni, por lo tanto, la variación del volumen será mayor al dopar con C. Para las concentraciones estudiadas (3.125%, 6.25%, 12.5% y 25%) se observa una disminución de 2.1%, 4.2%, 8.0% y 15.1% del volumen, respectivamente. En general la estructura cristalina se contrae linealmente al aumentar la concentración de C. La disminución del volumen obedece a que el radio iónico del C es mayor que el del As y por lo tanto la distancia entre los átomos de Al-C es un 20% menor que la distancia Al-As. La menor distancia de los átomos Al-C causa una contracción significativa del volumen de la celda, la cual será mayor al aumentar la concentración de C.

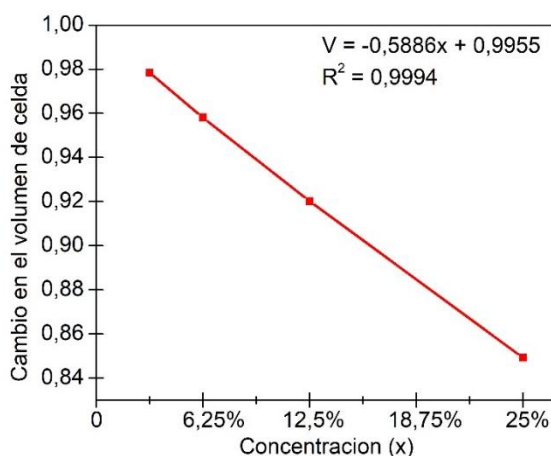


Figura 8.9 Cambio en el volumen del compuesto C_xAlAs_{1-x} en función de la concentración.

Los resultados muestran que en el dopaje de AlAs con C, las impurezas de C prefieren una interacción de largo alcance. Se observa que el carbono no induce un comportamiento magnético en el material y lo metaliza para todas las concentraciones. El dopaje con C, podría ser útil en aplicaciones donde se requiera un metal con propiedades de AlAs.

REFERENCIAS

- [1] R. Ahmed, S. Javad Hashemifar, H. Akbarzadeh, M. Ahmed, and Fazal-e-Aleem, "Ab initio study of structural and electronic properties of III-arsenide binary compounds," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 3, pp. 580–586, 2007.
- [2] M. J. Espitia Rico, M. G. Moreno Armenta, J. A. Rodríguez, and N. Takeuchi, "Theoretical investigation of GaN carbon doped," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 687, no. 1, 2016.
- [3] K. Yang, R. Wu, L. Shen, Y. P. Feng, Y. Dai, and B. Huang, "Origin of d0 magnetism in II-VI and III-V semiconductors by substitutional doping at anion site," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 81, no. 12, pp. 1–5, 2010.

9. Conclusiones

En el presente trabajo se realizó un estudio sistemático del dopaje del compuesto AIAs con Co, Ni o C en diferentes niveles de dilución (3.125%, 6.25%, 12.5%, 25%), en el marco de la teoría del funcional de la densidad. Se investigaron los efectos de la incorporación sustitucional de estos elementos, para diferentes concentraciones y configuraciones, sobre las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas del compuesto en el volumen.

Para la presente investigación fue fundamental realizar un estudio inicial del binario AIAs en el volumen, con el fin de determinar sus propiedades estructurales, termodinámicas, elásticas y electrónicas. Esto con la finalidad de comparar nuestros resultados con otros estudios teóricos y/o experimentales, para validar el modelo que se utilizó en los cálculos posteriores. En esta parte de la investigación se trabajó con dos potenciales de intercambio y correlación LDA y GGA-PBE. En el análisis de las propiedades estructurales y termodinámicas se observó que con LDA se obtienen mejores resultados para el parámetro de red de equilibrio, el módulo de volumen y la derivada del módulo de volumen, mientras que, GGA reproduce mejores resultados para la energía de cohesión y energía de formación. Sin embargo, ambas aproximaciones describen el compuesto de forma adecuada en comparación con los datos experimentales. Para una estructura zinc-blenda, la estabilidad mecánica del cristal depende de las tres constantes elásticas independientes: c_{11} , c_{12} y c_{44} . Para confirmar la estabilidad mecánica del AIAs, se calcularon las constantes elásticas usando ambos potenciales de intercambio y correlación. Se obtuvieron mejores resultados de estos parámetros con LDA que con GGA, al compararse con datos experimentales. Adicionalmente se calcularon el índice de anisotropía de Zener, el módulo de volumen, el módulo de rigidez, el módulo de Young y el coeficiente de Poisson en términos de las constantes elásticas. Se evidenció que módulo de volumen calculado a partir de las constantes elásticas es mucho más preciso que el calculado con la ecuación de estado de Murnaghan, y que LDA ofrece resultados más cercanos a los datos experimentales existentes. Debido a que no se encontraron datos experimentales de algunos parámetros como: el índice de anisotropía de Zener, módulo de Young, módulo de rigidez y coeficiente de Poisson; en este trabajo se realiza una predicción teórica de estas propiedades a partir de las constantes elásticas experimentales y las constantes elásticas calculadas para ambos funcionales de intercambio y correlación. Para describir la estructura electrónica se estudió la estructura de bandas y la densidad de estados del AIAs. Nuestros resultados se encontraron en buen acuerdo con otros estudios teóricos, aunque por debajo de los datos experimentales. Con el potencial GGA se obtiene un valor de brecha de energía prohibida más cercano a la medida experimental, para el AIAs. A pesar que LDA proporciona buenos resultados para varios parámetros estructurales y elásticos, el resto de la investigación se realizó utilizando el potencial de intercambio correlación GGA-PBE debido a que reproduce de forma más precisa la energía de los enlaces atómicos.

Antes de proceder a realizar los dopajes se realizaron cálculos de energía total para evaluar la sustitución de los cationes (Al) o los aniones (As) por los átomos dopantes (Ni, Co o C) en el compuesto AlAs. Se encontró que es más favorable la sustitución de cationes (Al) por los metales de transición (MT), mientras que el carbono prefiere sustituir a los aniones (As).

Para investigar el magnetismo a bajas concentraciones del dopante se utilizó el método de las superceldas. Debido a que se desconoce la posición real que adoptarían los dopantes en cada supercelda, se estudió la estabilidad del compuesto para n distancias diferentes entre los dos átomos dopantes para n configuraciones distintas C_{0-n} , en cada concentración. C_{0-n} indica la configuración correspondiente a un átomo dopante ubicado en el origen y el otro localizado en la posición n .

Para el caso de cobalto como dopante, se puede concluir que para todas las concentraciones estudiadas la configuración más estable se obtiene cuando las impurezas de Co se encuentran más cerca una de la otra (C_{0-1}). El AlAs dopado con Co presenta un comportamiento FM a bajas concentraciones (3.125% y 6.25%), y un comportamiento AFM a altas concentraciones (12.5% y 25%). Además, se observó un comportamiento *half-metallic* para la concentración 3.125%, con una brecha de energía prohibida de 0.38 eV para espín minoritario, mientras que a concentraciones superiores el compuesto exhibe un comportamiento metálico. Se observa además que el momento magnético de este material es una consecuencia directa de la presencia de Co en su estructura, donde el momento magnético del Co aporta casi la totalidad de la magnetización para todas las concentraciones estudiadas. En contraste con lo anterior, al aplicar GGA+U para los orbitales d del Co ($U_{eff} = 2.881$ eV), se predice que el compuesto presentará un comportamiento FM para todas las concentraciones, y además mantendrá un comportamiento *half-metallic* hasta una concentración de 6.25%. En esta última concentración se obtuvo una brecha de energía prohibida de 0.31 eV. Se evidencia que el parámetro de Hubbard corrige el comportamiento de la estructura electrónica y el estado magnético del compuesto con impurezas tipo d . De manera que, ahora los compuestos con concentraciones 3.125% y 6.25% muestran un incremento en la brecha de energía prohibida en los estados de espín minoritarios, y los compuestos con concentraciones 12.5% y 25% exhiben un estado base FM. De acuerdo con los valores calculados de brecha de energía prohibida y el comportamiento *half-metallic*, el AlAs dopado con Co a bajas concentraciones se podría utilizar en aplicaciones espintrónicas en el rango infrarrojo medio (MWIR). Además, se infiere de este estudio que el cobalto puede ser considerado como dopante potencial para producir ferromagnetismo.

Cuando el AlAs es dopado con Ni el compuesto adquiere un carácter AFM para todas las concentraciones estudiadas, donde la configuración más estable se obtiene cuando las impurezas de Ni se encuentran más cerca una de la otra (C_{0-1}). El carácter magnético de este material es una consecuencia directa de la presencia de Ni en su estructura, donde el momento magnético del Ni aporta gran parte de la magnetización para todas las concentraciones. Se observó que el momento magnético de los átomos de Ni disminuye con la concentración hasta minimizarse en $x = 25\%$. Con el esquema GGA el compuesto presenta un comportamiento semiconductor a bajas concentraciones (3.125% y 6.25%) y un

comportamiento metálico a concentraciones superiores (12.5% y 25%). Se obtuvo una brecha de energía prohibida de 0.27 eV para la concentración 3.125%. Implementando la corrección de Hubbard para los orbitales d del Ni ($U_{eff} = 3.058$ eV), se predice que el compuesto extenderá su comportamiento semiconductor hasta una concentración de 12.5%, y a una concentración de 25% tendrá carácter metálico. Para concentraciones de 6.25% y 12.5% se calcularon brechas de energía prohibidas de 0.16 eV y 0.13 eV, respectivamente. Se evidencia un incremento de la brecha de energía prohibida al aplicar GGA+U. El valor de la brecha de energía prohibida disminuye con el aumento de la concentración de Ni, hasta desaparecer cuando el compuesto se metaliza a una concentración de 25%. De acuerdo con los resultados, el AIA dopado con Ni a bajas concentraciones también podría ser utilizado en aplicaciones en el rango infrarrojo medio (MWIR). Se infiere que, el Ni sería un potencial dopante para conseguir materiales AFM polarizados, con momento magnético neto igual a cero. Estos sistemas son altamente relevantes en el diseño de nuevos dispositivos funcionales para aplicaciones en espintrónica. En particular, dispositivos que minimicen el efecto destructivo del campo magnético resultante en los circuitos integrados.

El dopaje de AIAs con carbono no induce un comportamiento magnético en el material. Se observó que a bajas concentraciones (3.125% y 6.25%) el material es más estable cuando los átomos de carbono están separados aproximadamente 9.9 Å (C_{0-3} y C_{0-5} , respectivamente), mientras que para altas concentraciones (12.5% y 25%) la mayor estabilidad se logra para separaciones de aproximadamente 7.0 Å (C_{0-3} y C_{0-3} respectivamente). En todos los casos, la configuración menos favorable se presenta cuando los dopantes están lo más cerca posible, indicando que el sistema prefiere una interacción de largo alcance. La densidad de estados revela que el dopaje con C induce un comportamiento metálico en el sistema para todas las concentraciones estudiadas con estados ocupados alrededor del nivel de Fermi.

Para las configuraciones más estables de cada dopaje se relajaron las posiciones atómicas, volumen de la celda y forma de la celda para determinar cómo varía el parámetro de red de equilibrio en función de la concentración. Se evidenció que los dopajes con metales de transición (Co o Ni) afectan la estructura cristalina de forma muy similar. A bajas concentraciones (3.125% y 6.25%) los cristales disminuyen ligeramente todas sus constantes de red cambiando de estructuras tetragonal y cubica, respectivamente, a estructuras monoclinicas manteniendo sus ángulos muy cercanos a 90°. Para una concentración de 12.5%, los sistemas pasan de una estructura tetragonal a una ortorrómbica, con las tres constantes de red diferentes, pero con valores muy cercanos entre sí. Finalmente, cuando la concentración llega a 25%, ambos sistemas conservan su estructura tetragonal inicial con una disminución de las constantes de red. En el dopaje con carbono, se evidencia un comportamiento distinto. El sistema no cambia su estructura cristalina al sustituir los átomos de As por C. Se presenta disminución considerable de las constantes de red al aumentar la concentración de C. Este comportamiento se debe a que los átomos de C se distribuyen de forma homogénea en el material manteniendo inalterada la estructura cristalina del material. En contraste con lo anterior, los dopajes con MT, que prefieren una interacción a corto alcance, distorsionan la simetría del cristal principalmente a bajas concentraciones. A

altas concentraciones, los dopantes forzosamente deben distribuirse de forma más homogénea en el cristal, lo que se refleja en menores distorsiones en la estructura cristalina.

Por otro lado, se observó que para los tres dopantes (Co, Ni o C) el volumen del compuesto dopado disminuye linealmente al aumentar la concentración del dopante. En el caso del Co y el Ni, la disminución del volumen obedece a que el radio iónico del Co y el Ni son mayores que el del Al y por lo tanto la distancia entre los átomos MT-As es menor que la distancia Al-As. La menor distancia de los átomos MT-As causa una contracción del volumen de la celda, la cual será mayor al aumentar la concentración de MT. El dopaje con Co o Ni producen cambios prácticamente iguales en el volumen, sin embargo, el Co tiende a contraer un poco más la estructura que el Ni. De forma similar, en el caso del carbono, la disminución del volumen obedece a que el radio iónico del C es mayor que el del As y por lo tanto la distancia entre los átomos Al-C es un 20% menor que la distancia Al-As. Debido a que la distancia Al-C es significativamente menor que la distancia MT-As, la disminución del volumen será mayor al dopar con C que con MT. Estos sistemas tendrían gran utilidad en dispositivos que requieran contactos metálicos, e interfaces metálicas.

Los semiconductores magnéticos diluidos $\text{Al}_{1-x}\text{MT}_x\text{As}$ (MT = Co, Ni) son materiales prometedores para futuras aplicaciones en espintrónicas. El dopaje con Co produce un material FM y *half-metallic*, mientras que el dopaje con Ni, un material AFM y semiconductor. Aunque la espintrónica se ha centrado tradicionalmente en materiales ferromagnéticos, ya se están proponiendo tecnologías para detectar y controlar el magnetismo en materiales antiferromagnéticos para futuras aplicaciones espintrónicas [1].

Como perspectiva de este estudio se propone el estudio del AlAs con metales de transición no magnéticos como el Sc, Ti, V y Cu y Zn, con el fin de buscar nuevos semiconductores magnéticos diluidos con alta polarización de espín, que además serían muy prometedores porque no presentarían precipitaciones de fases magnéticas. Además, se propone el estudio experimental de estas aleaciones para comprobar las propiedades magnéticas predichas en el presente estudio.

REFERENCIAS

- [1] "Upping the anti," *Nat. Phys.*, vol. 14, no. 3, p. 199, 2018.

Presentaciones y Publicaciones

Presentaciones:

- | | |
|--|--|
| <i>March Meeting 2018</i> | Ab Initio Study of Electronic and Magnetic Properties of Cobalt Doped AlAs
Viviana Dovale-Farelo, W. Lopez-Perez, A. González-García, and R. González-Hernández
Poster Session March 6, 2018 |
| <i>XXVII Congreso Nacional de Física</i> | Electronic and Magnetic Properties of Ni-doped AlAs: A First-principles DFT study
Viviana Dovale-Farelo, W. Lopez-Perez, A. González-García, and R. González-Hernández
Presentación Oral en el Congreso Nacional de Física, Cartagena, Colombia, 3-6 Oct-2017 |
| <i>Uninorte Investiga</i> | Electronic and Magnetic Properties of Ni- and Co-doped AlAs: A First-Principles Study
Viviana Dovale-Farelo, W. Lopez-Perez, A. González-García, and R. González-Hernández
Presentación Oral en la Feria “Uninorte Investiga: Encuentro de Maestrías y Doctorados”, Barranquilla, Colombia 19 Oct-2017. |

Publicaciones: En elaboración manuscritos para publicación en revistas indexadas nacionales e Internacionales:

- | | |
|-------------------------------|---|
| Artículo Nacional | Ab Initio Study of Structural, Elastic, Electronic and Thermal Properties of AlAs |
| Artículo Internacional | Ab Initio Study of Magnetic Behavior of DMS Co-doped AlAs |
| Artículo Internacional | Antiferromagnetism in Ni-doped AlAs: A Functional Density Study |